

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Corrado Francesco RATTO

Influence des états de diffusion résonante sur la température critique
des supraconducteurs

Soutenue le 13 décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. J. Friedel

Président

A. Blandin

P. Nozières

Examineurs

G. Boato

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Corrado Francesco RATTO

Influence des états de diffusion résonante sur la température critique
des supraconducteurs

Soutenue le 13 décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. J. Friedel

Président

A. Blandin

P. Nozières

Examineurs

G. Boato



Je tiens à remercier :

Le Professeur A.BLANDIN d'avoir accepté de diriger mon travail et dont les conseils et suggestions m'ont été d'une aide très précieuse au cours de son élaboration,

Le Professeur G.BOATO qui m'a orienté dans mon entrée dans la physique et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail,

Le Dr.B.COQBLIN qui a beaucoup contribué à l'élaboration et à la discussion du dernier chapitre de cette thèse,

Les Dr. E.GALLEANI d'AGLIANO et F.NAPOLI avec lesquels j'ai travaillé souvent pendant ces dernières années,

Le Dr. N.BERK qui m'a introduit au problème des fluctuations de spin,

Les Professeurs C.De DOMINICIS et P.NOZIERES pour des suggestions relatives au chapitre III,

Les Dr. P.LEDERER, G.MORANDI, C.RIZZUTO et M.J.ZUCKERMANN pour de nombreuses discussions.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0033

S O M M A I R E

	page
I N T R O D U C T I O N	1
C H A P I T R E I - LE MODELE THEORIQUE	4
1. L'Hamiltonien	4
2. Le problème du magnétisme	5
3. Le formalise	9
4. Les relations entre les différentes fonctions de Green dans l'état normal	11
5. La transition à l'état supraconducteur	14
C H A P I T R E II - APPLICATION AUX ALLIAGES DILUES	18
1. L'état normal	18
2. La transition à l'état supraconducteur	19
3. Le calcul des moyennes	21
4. Remarque sur la masse effective des électrons de conduction	23
5. Trois exemples de calcul de la température critique	25
a) La solution de Zuckermann	
b) Le cas des impuretés fortement non- magnétiques	
c) Le cas des impuretés très magnétiques	
C H A P I T R E III - LA SELF-CONSISTANCE DES APPROXIMATIONS	33
1. Le problème de la self-consistance	33
2. Le modèle	35
3. Le calcul de la réponse	37
4. La représentation diagrammatique	40
5. Exemples de réponses consistantes	44
a) L'approximation de Hartree-Fock	
b) L'approximation de Schrieffer et Mattis	
c) L'approximation de Suhl	
6. Extension aux températures inférieures à la température critique	52

C H A P I T R E IV - AUTRES METHODES DE CALCUL DE LA TEMPERATURE CRITIQUE	54
1. La méthode de Bogolubov-De Gennes	54
2. La méthode de Gor'Kov	59
3. La méthode de BCS généralisée	62
C H A P I T R E V - COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE	69
1. La situation expérimentale	69
a) La résistivité résiduelle	
b) La chaleur spécifique	
c) La susceptibilité magnétique	
d) La température critique de supraconductivité	
e) Variations de ρ et χ en fonction de la température	
f) Alliages à base de zinc	
2. L'interprétation théorique	75
a) L'analyse de Zuckermann	
b) L'approximation HF	
c) Au delà de HF	
d) Conclusion	
C H A P I T R E VI - LA SUPRACONDUCTIVITE DES TERRES RARES PURES ET DES ALLIAGES DILUES CONTENANT DES IMPURETES DE TERRES RARES	79
1. Introduction	(3)
2. Experimental situation	(4)
a) Lanthanum	(4)
b) Cerium	(6)
c) Alloys containing Gd and Ce impurities	(7)
3. The theoretical model	(9)
4. The superconducting state	(13)
a) General considerations	(13)
b) The model for superconductivity	(14)
c) The critical temperature	(18)
d) The isotope effect	(21)

e) Superconducting properties below the critical temperature	(22)
f) The effect of magnetic rare-earth impurities on the pressure dependence of T_c	(23)
5. Comparison with experiments	(26)
a) Lanthanum	(26)
b) Cerium	(27)
c) Alloys containing Gd and Ce impurities	(38)
6. Conclusion	(30)
Appendix : Calculation of the Kerner K_{ff}	(32)
References	(35)

C O N C L U S I O N	115
APPENDICE I	117
APPENDICE II	120
APPENDICE III	123
B I B L I O G R A P H I E	126

I N T R O D U C T I O N

Le but de ce travail théorique est d'expliquer un certain nombre d'expériences dans le domaine de la supraconductivité.

Les systèmes que nous étudions sont différents entre eux mais ils présentent tous des états de diffusion résonante (Friedel 1956). Notre étude nous a amenés à la conclusion que c'est bien la présence de ces états, notamment leur structure interne qui détermine en grande partie les propriétés de ces systèmes.

Les résultats expérimentaux que nous considérons sont brièvement présentés ici :

1) Les impuretés non magnétiques des métaux de transition donnent lieu à une diminution de la température critique T_c en fonction de la concentration c en impuretés de l'ordre de quelques $^{\circ}\text{K}/\text{atomes } \%$ ou plus (Boato et al. 1963, 1964 et 1966, Aoki et Ohtsuka, 1965, 1967 et 1969). Cette diminution est plus importante que pour des impuretés de métaux normaux ($-dT_c/dc \sim 10^{-1}^{\circ}\text{K}/\text{atomes } \%$) mais bien inférieure à celle due aux impuretés magnétiques ($-dT_c/dc \sim 10^2^{\circ}\text{K}/\text{atomes } \%$).

2) Le lanthane est supraconducteur à pression normale : sa température critique augmente de $5,2^{\circ}\text{K}$ à pression normale jusqu'à $9,3^{\circ}\text{K}$ à 40 kbar (Gardner et Smith, 1965 ; Smith et Gardner, 1966). Le cérium devient supraconducteur au-dessus de 50 kbar (Wittig, 1968).

3) Les impuretés (magnétiques) de gadolinium et de cérium ont des effets différents sur la variation de la température critique du lanthane ou des composés LaAl_2 sous pression. Dans le cas des impuretés Gd, $\frac{dT_c}{dc}$ est indépendant de la pression, tandis que pour les impuretés Ce, $-\frac{dT_c}{dc}$ augmente d'un facteur 2 pour une pression de 10 kbar (Smith 1966 ; Maple et Smith 1969).

Nous montrons que ces effets, apparemment peu liés entre eux, sont tous liés à la présence d'états de diffusion résonante.

En effet, la présence d'un état de diffusion résonante (et de sa structure interne, à savoir la répulsion Coulombienne entre les différents électrons localisés) a deux effets :

a) modification des états à un électron qui se couplent pour donner lieu à l'état condensé (effet à un corps)

b) modification de l'interaction "effective" entre les états à un électron (effet à deux corps).

Le premier effet provoque une augmentation de la masse effective des électrons de conduction et une diminution de la température critique de supraconductivité : cet effet est important surtout dans le cas des terres rares pures sous pression.

Le deuxième effet réduit l'attraction "effective" entre les deux électrons d'une paire supraconductrice et donc diminue lui aussi la température critique : cet effet est beaucoup plus important que le premier dans le cas des alliages avec impuretés (non magnétiques) de métaux de transition.

L'effet des impuretés (magnétiques) de cérium est dû au fait que la présence d'un état résonant près du niveau de Fermi donne lieu à une interaction d'échange effective importante entre électrons de conduction et électrons localisés ; l'état résonant du Gd est loin du niveau de Fermi et ne contribue pas à l'interaction d'échange.

Dans le premier chapitre nous présentons le modèle théorique qui sert de base à cette thèse. L'Hamiltonien d'Anderson (1961) est utilisé pour décrire les états résonants et la technique de fonction de Green pour étudier cet Hamiltonien. La méthode pour calculer la température critique est une généralisation de la méthode de la matrice t . On montre que l'effet à un corps dont on a parlé est relié à la self-énergie Σ du propagateur G des électrons localisés. L'effet à deux corps consiste dans l'insertion de la fonction de vertex γ relative aux électrons localisés (due à la répulsion Coulombienne entre eux) dans les diagrammes en échelle qui décrivent la matrice t .

Dans le deuxième chapitre on discute l'application au cas des alliages dilués et on donne trois exemples de calcul de la température critique :

1) dans le cas où seul l'effet à un corps modifie la température critique (Zuckermann, 1965)

2) dans le cas d'impuretés fortement non magnétiques

3) dans le cas des impuretés très magnétiques (Abrikosov et Gor'kov, 1960).

Dans le troisième chapitre on étudie le problème de la self-consistance des approximations nécessaires pour calculer la self-énergie Σ et la fonction de vertex γ . On montre notamment qu'une fois choisis les diagrammes de Σ , les diagrammes de γ sont déterminés de façon unique, la liaison entre les deux quantités ayant un sens physique bien précis (en analogie avec les identités de Ward). On considère en détail le cas des approximations de Hartree-Fock de Schrieffer et Mattis et de Suhl à la limite d'états fortement non magnétiques.

Dans le quatrième chapitre on montre en détail l'équivalence entre la méthode de la matrice t en partant de l'approximation de Hartree-Fock et les méthodes de Bogolubov-De Gennes et de Gor'Kov.

Une approximation plus grossière, obtenue en généralisant la méthode de BCS, est présentée et comparée avec les précédentes.

Dans le cinquième chapitre, les résultats expérimentaux relatifs aux alliages à base d'Al avec des impuretés de métaux de transition sont discutés.

Dans le sixième et dernier chapitre on adapte la méthode de calcul de la température critique au cas d'un métal pur (terre rare non magnétique). Les cas du lanthane et du cérium sont étudiés. Enfin, dans le même chapitre, on discute le cas des impuretés magnétiques de Ce dans le lanthane.

C H A P I T R E I

LE MODELE THEORIQUE

I. LE HAMILTONIEN

Considérons d'abord le cas d'une impureté unique dans un métal normal. Pour pouvoir mieux préciser notre discussion, nous utiliserons pour décrire l'impureté, le Hamiltonien d'Anderson (1961) relatif au cas non dégénéré, mais les considérations qui vont suivre sont très générales. Puisqu'on est intéressé à l'effet de l'impureté, la matrice est décrite de la façon la plus simple possible : en particulier on considère une seule bande de conduction avec une densité d'états $G_s(\epsilon)$ pratiquement constante au voisinage de la surface de Fermi.

Le Hamiltonien d'Anderson est :

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_2 \\
 H_0 &= H_{00} + \sum_{k\sigma} (V_{dk} a_{d\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{c.h.}) \\
 H_{00} &= \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} \\
 H_2 &= U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}
 \end{aligned} \tag{I.1}$$

ϵ_k et ϵ_d sont les énergies respectives de l'état de conduction d'impulsion k dans le métal pur et de l'état localisé (non dégénéré) sans interaction : elles sont mesurées à partir de l'énergie de Fermi. Le terme en U représente la répulsion Coulombienne entre les deux états localisés de spin opposé.

Nous négligeons le terme à un corps qui décrit la diffusion non résonante des électrons de conduction :

$$H_1 = \sum V_{kk'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma}$$

puisque son effet doit être petit comparé à celui de la diffusion résonante.

2. LE PROBLEME DE LA FORMATION D'UN MOMENT MAGNETIQUE LOCALISE

L'Hamiltonien (I.1) décrit un état de diffusion résonante (J.Friedel, 1956, 1958, 1962) comme dû à un état localisé (d) mélangé aux états de conduction. Ce mélange produit une incertitude Γ sur l'énergie de l'état localisé : le temps de vie d'un électron localisé autour de l'impureté est donc de l'ordre de $\tau_d \approx \hbar/\Gamma$.

Si l'état localisé est occupé, à un certain instant, par un électron avec un certain spin, la répulsion Coulombienne U s'oppose à la présence d'un électron de spin opposé : d'autre part la formation d'un moment magnétique sur l'impureté nécessite une certaine augmentation de l'énergie cinétique de l'ensemble des électrons. Pour que l'état localisé soit magnétique il faut que le changement total de l'énergie soit négatif et donc que U soit suffisamment grand. Quelle est donc la condition exacte pour qu'un moment magnétique localisé se forme ?

Puisqu'on ne sait pas résoudre exactement l'Hamiltonien d'Anderson, on ne peut pas donner de réponse exacte : et même ce problème est, en l'état des choses, un des problèmes les plus ouverts et discutés de la physique des métaux. Nous ne pouvons que donner des réponses approchées ou intuitives.

a) L'approximation d'Hartree-Fock

Dans cette approximation (Friedel, 1956 ; Blandin et Friedel, 1958 ; Anderson, 1961) chaque électron est étudié dans un potentiel self consistant à un corps et donc dans un champ moyen statique. A température nulle, il existe une ligne critique de transition magnétisme - non magnétisme donnée par la condition

$$U g_d(0) = 1 \quad (I.2)$$

où $g_d(0)$ est la densité d'états localisés au niveau de Fermi :

$$g_d(0) = \frac{\Gamma/\pi}{\epsilon^2 + \Gamma^2} \quad (I.3)$$

où Γ est la demi-largeur de la résonance et :

$$\epsilon = \epsilon_d + \langle n_d \rangle U$$

$\langle n_d \rangle = \langle n_{d\uparrow} \rangle = \langle n_{d\downarrow} \rangle$ dans l'état magnétique.

La frontière donnée par la condition (I.2) est reportée dans la figure 1 en fonction de ϵ_d et Γ .

Remarquons en passant que, dans cette approximation, la température est défavorable au magnétisme.

b) L'effet des corrélations

Si U est assez grand (c'est-à-dire si le temps d'interaction $\tau_U = \hbar/U$ est plus petit que τ_d) chaque électron localisé voit le potentiel instantané dû à l'électron localisé de spin opposé (et donc un potentiel dynamique) plutôt qu'un potentiel moyen (et donc statique).

Lorsque U augmente, la probabilité de trouver deux électrons (de spins opposés) localisés sur la même impureté au même temps diminue et donc l'efficacité même de la répulsion Coulombienne pour la formation d'un moment magnétique est plus faible que dans l'approximation de Hartree-Fock.

Deux calculs différents ont été faits pour tenir compte de l'effet des corrélations (Schrieffer et Mattis, 1965 ; Coqblin et Toulouse, 1968) : dans les deux cas, la condition pour l'apparition d'un moment magnétique est

$$U_{\text{eff}} g_d(0) > 1 \quad (I.4)$$

avec $U_{\text{eff}} < U$.



Fig : 1

c) Les fluctuations de spin

On peut se demander s'il existe vraiment deux phases bien distinctes et une transition nette entre l'une et l'autre. A la suite des travaux de Berk (1966) et Berk et Schrieffer (1966), qui ont introduit l'idée des fluctuations de spin dans un métal pur, plusieurs auteurs ont essayé de généraliser leur méthode au cas des états localisés (pour une revue de ces articles, voir Heeger 1969).

Nous nous limitons à faire quelques remarques :

1) Pour un système petit, comme un état résonant autour d'une impureté, il ne peut y avoir de transition nette, puisque les fluctuations dans un petit système sont probablement de l'ordre des valeurs moyennes.

2) Lorsque l'impureté s'approche de la condition HF de magnétisme, non seulement la réponse à un champ (magnétique) extérieur devient grande mais aussi le propagateur à un électron est modifié : la self-énergie augmente, ce qui diminue les propagateurs et donc la réponse (au champ extérieur est elle-même limitée (Suhl, 1967 ; Levine et Suhl, 1968). Le résultat est que la transition de l'état non-magnétique à l'état magnétique est graduelle et non nette comme prévu par l'approximation de HF.

3) On peut décrire qualitativement cette situation en introduisant un paramètre (phénoménologique) $\tau_{F.S.}$, qui donne le temps de vie d'une paire (électron, σ) (trou, $-\sigma$) et donc d'un moment magnétique sur l'impureté (Rivier et al., 1969) :

L'état fortement non magnétique serait celui où $\tau_{F.S.} < \tau_d$, temps de vie de l'électron localisé ; l'état magnétique (ou qui présente macroscopiquement des propriétés d'un état vraiment magnétique) celui où $\tau_{F.S.} >> \tau_d$. Des propriétés intermédiaires pourraient apparaître dans la région intermédiaire (région dite des fluctuations de spin).

Dans cette approche, la température favorise l'apparition d'un moment magnétique, au contraire de l'approximation HF.

d) La limite très magnétique : température de Kondo et compensation du moment magnétique.

Quand on est à l'intérieur du domaine magnétique de la figure 1, avec $\Gamma \ll U$, la résonance est assez éloignée du niveau de Fermi ($\langle n_{d\sigma} \rangle \approx 0$ ou 1 en théorie HF). Le système peut alors être décrit par un Hamiltonien d'échange effectif. Cette propriété peut se démontrer directement par une transformation canonique (Schrieffer et Wolff, 1966). L'interaction effective d'échange est :

$$J_{\text{eff}} = \frac{|V_{kd}|^2 U}{\epsilon_d(\epsilon_d + U)}$$

On a alors, à haute température, un moment magnétique localisé bien défini et au dessous de la température T_K , dite de Kondo (1964), un état "compensé" où les électrons de conduction ont une polarisation de spin qui compense le moment magnétique d (voir par exemple Nagaoka, 1965). Les fluctuations thermiques empêchent la formation d'un tel nuage et la compensation (ou réduction) du moment magnétique peut exister seulement à températures suffisamment faibles ($T < T_K$). Remarquons que le modèle des fluctuations de spin prévoyait également la disparition du moment magnétique à faibles températures.

e) Conclusion

La distinction entre les points c) et d) est un peu artificielle. En effet il s'agit d'un seul problème à N corps que l'on aborde de deux manières différentes par deux approximations qui sont valables dans deux domaines différents du diagramme de la figure 1. Une théorie satisfaisante devrait pouvoir relier ces deux voies d'approche et décrire d'une manière unifiée les différents cas en jetant un pont entre fluctuations de spin et état compensé.

3. LE FORMALISME

Puisque nous sommes intéressés aux propriétés à température finie, nous utiliserons les fonctions de Green dépendant de la température. Ces quantités sont définies en introduisant un "temps" imaginaire τ qui varie entre 0 et i/T où T est la température considérée. (voir par exemple, Abrikosov et al., 1963).

La fonction de Green à une particule est :

$$G_{\sigma}(\tau_i - \tau_j ; i, j) = - \langle T_{\tau} \{ a_{i\sigma}(\tau_i) a_{j\sigma}^+(\tau_j) \} \rangle \quad (I.5)$$

où $i, j = k, d$ et $\langle \dots \rangle$ indique qu'on moyenne sur les états à température T . Le symbole T indique l'opération ordonnant les temps τ . Les opérateurs $a_{i\sigma}(\tau)$ et $a_{i\sigma}^+(\tau)$ sont considérés dans la représentation d'Heisenberg :

$$a_{i\sigma}(\tau) = e^{H\tau} a_{i\sigma}(0) e^{-H\tau}$$

De façon analogue on peut définir la fonction de Green à deux particules :

$$\begin{aligned} G_{\sigma_i \sigma_j \sigma_l \sigma_m}^{II}(\tau_i - \tau_m, \tau_j - \tau_m, \tau_l - \tau_m; i, j, l, m) = \\ = \langle T_{\tau} \{ a_i(\tau_i) a_j(\tau_j) a_l^+(\tau_l) a_m^+(\tau_m) \} \rangle \end{aligned} \quad (I.6a)$$

On ne considère que le cas $\sigma_i = \sigma_m$ et $\sigma_j = \sigma_l$

Il est utile de travailler avec les fonctions de Green dépendant de l'énergie :

$$G_{\sigma}(\omega; i, j) = \int_0^{1/T} e^{i\omega\tau} G_{\sigma}(\tau; i, j) d\tau$$

où ω a les valeurs :

$$\omega = \omega_n = (2n + 1)\pi T$$

et n est un nombre entier.

On a aussi :

$$\begin{aligned}
 G_{\sigma_i \sigma_j}^{II}(\omega, \omega'; q; i, j, \ell, m) &= \\
 &= \int_0^{1/T} d\tau \int_0^{1/T} d\tau' \int_0^{1/T} d\tau'' e^{i\{\omega\tau + (-\omega+q)\tau' + (\omega'-q)\tau''\}} \times \\
 &\quad \times G_{\sigma_i \sigma_j}^{II}(\tau, \tau', \tau''; i, j, \ell, m) = \\
 &= \int_0^{1/T} d\tau \int_0^{1/T} d\tau' \int_0^{1/T} d\tau'' e^{i\{\omega(\tau-\tau') + \omega'\tau'' + q(\tau'-\tau'')\}} \times \\
 &\quad \times G_{\sigma_i \sigma_j}^{II}(\tau, \tau', \tau''; i, j, \ell, m)
 \end{aligned} \tag{I.6b}$$

Dans cette thèse on ne considèrera que :

$$G^{II}(\omega, \omega'; i, j) = G_{\sigma_i \sigma_j}^{II}(\omega, \omega', 0; i, i^*, j^*, j) \tag{I.7}$$

avec $\sigma_i = \uparrow$ et $\sigma_j = \downarrow$ (i^* indique l'état renversé dans le temps de i).

Ces fonctions de Green peuvent être développées en série en utilisant les diagrammes de Feynman. La recette pour calculer la contribution de chaque diagramme est la suivante :

1) à chaque ligne représentant un propagateur, associer un facteur

$$- G(\omega)$$

2) à chaque ligne représentant une interaction (U), associer un facteur

$$- U$$

3) à chaque boucle électronique, associer un facteur

$$- 1$$

4) sommer sur toutes les fréquences des propagateurs internes de façon à conserver l'énergie totale à chaque interaction. Chaque somme doit être multipliée par T.

Parfois on introduit des δ de Kroneker pour les énergies : elles sont définies de façon à avoir :

$$\sum_{\omega} \delta_{\omega, \omega'} = 1$$

Remarquons explicitement qu'aux diagrammes représentant une self-énergie (voir § 4), il faut faire correspondre $-\Sigma(\omega)$.

Dans ce chapitre on indiquera :

- G^{oo} avec une ligne simple fine,
- G^o avec une ligne simple épaisse,
- G avec une ligne double.

La ligne sera droite pour les électrons localisés, ondulée pour les électrons de conduction.

L'interaction Coulombienne sera indiquée par une ligne discontinue, l'interaction attractive entre électrons due aux phonons par une ligne pointillée.

4. LES RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTES FONCTIONS DE GREEN DANS L'ETAT NORMAL

Dans ce paragraphe on montre comment on peut exprimer toutes les quantités qui nous intéressent en fonction de quantités qui contiennent seulement les indices d.

La fonction de Green relative à H_0 ($U = 0$) pour les électrons localisés est :

$$\begin{aligned} G_{\sigma}^o(\omega; d, d) &= G_{\sigma}^{oo}(\omega; d) + \sum_k G_{\sigma}^{oo}(\omega; d) V_{dk} G_{\sigma}^{oo}(\omega; k) V_{kd} G_{\sigma}^o(\omega; d, d) \\ &= \{1 - \sum_k G_{\sigma}^{oo}(\omega; d) V_{dk} G_{\sigma}^{oo}(\omega; k) V_{kd}\}^{-1} G_{\sigma}^{oo}(\omega, d) \quad (I.8) \\ &\approx \{i\omega - \epsilon_d + i\Gamma \omega/|\omega|\}^{-1} \end{aligned}$$

où :

$$G_{\sigma}^{00}(\omega; d) = \{i\omega - \epsilon_d\}^{-1} \quad (I.9)$$

$$G_{\sigma}^{00}(\omega, k) = \{i\omega - \epsilon_k\}^{-1}$$

sont les fonctions de Green relatives à H_{00} ($U = 0$, $V_{kd} = 0$) et $\Gamma = \pi g_s(0) |V_{kd}|^2$, $g_s(0)$ étant la densité des états de conduction au niveau de Fermi.

Les autres propagateurs peuvent être exprimés en fonction de $G_{\sigma}^0(\omega; d, d)$. Par exemple :

$$G_{\sigma}^0(\omega; k, k') = G_{\sigma}^{00}(\omega; k) \delta_{kk'} + G_{\sigma}^{00}(\omega, k) V_{kd} G_{\sigma}^0(\omega; d, d) V_{dk'} G_{\sigma}^{00}(\omega, k') \quad (I.10)$$

$$G_{\sigma}^0(\omega; k, d) = G_{\sigma}^{00}(\omega; k) V_{kd} G_{\sigma}^0(\omega; d, d)$$

Pour les fonctions de Green à deux particules relatives à H_0 et pour celles relatives à H_{00} , on a simplement :

$$G^{II0}(\omega, \omega'; k, k') = G_{\uparrow}^0(\omega; k, k') G_{\downarrow}^0(-\omega'; -k, -k') \delta_{\omega, \omega'} \quad (I.11)$$

$$G^{II0}(\omega, \omega'; d, d) = G_{\uparrow}^0(\omega; d, d) G_{\downarrow}^0(\omega'; d, d) \delta_{\omega, \omega'}$$

Considérons maintenant l'Hamiltonien complet H : la fonction de Green des électrons localisés obéit à l'équation de Dyson

$$G_{\sigma}(\omega; d, d) = G_{\sigma}^{00}(\omega; d) + \sum_k G_{\sigma}^{00}(\omega; d) V_{dk} G_{\sigma}^{00}(\omega; k) V_{kd} G_{\sigma}(\omega; d, d) \quad (I.12)$$

$$+ G_{\sigma}^{00}(\omega, d) \Sigma_{\sigma}(\omega; d, d) G_{\sigma}(\omega; d, d)$$

La figure 2 représente en diagrammes cette équation et quelques uns des termes de la self-énergie Σ : le point entre $G(k)$ et $G(d)$ indique le facteur V_{kd} ou V_{dk} .

En utilisant le propagateur G^0 , l'équation (I.12) se réduit à :

$$G_{\sigma}(\omega; d, d) = G_{\sigma}^0(\omega; d, d) + G_{\sigma}^0(\omega; d, d) \Sigma_{\sigma}(\omega; d, d) G_{\sigma}(\omega; d, d) \quad (I.13a)$$

$$-G_{\sigma}(\omega; d, d) \equiv \overline{\overline{\overline{\longrightarrow}}}^{\omega, d, \sigma} = \overline{\longrightarrow}^{\omega, d, \sigma} +$$

$$+ \overline{\longrightarrow}^{\omega, d, \sigma} \text{---} \overline{\text{---}}^{\omega, K, \sigma} \text{---} \overline{\overline{\overline{\longrightarrow}}}^{\omega, d, \sigma} + \overline{\longrightarrow}^{\omega, d, \sigma} \left(\Sigma \right) \overline{\longrightarrow}^{\omega, d, \sigma}$$

$$-\Sigma_{\sigma}(\omega; d, d) \equiv \overline{\overline{\overline{\longrightarrow}}}^{\omega, d, \sigma} \left(\Sigma \right) \overline{\overline{\overline{\longrightarrow}}}^{\omega, d, \sigma} =$$

The diagrams represent the self-energy Σ_{σ} as a sum of various loop diagrams. The first row shows a tadpole diagram with a fermion loop, followed by two diagrams with a fermion loop and a wavy boson line. The second row shows three diagrams with a fermion loop and a wavy boson line. The third row shows two diagrams with a fermion loop and a wavy boson line, followed by an ellipsis.

Fig: 2

soit :

$$\{G_{\sigma}(\omega;d,d)\}^{-1} = \{G_{\sigma}^0(\omega;d,d)\}^{-1} - \Sigma_{\sigma}(\omega;d,d) \quad (I.13b)$$

Quelques diagrammes de la self-énergie Σ en termes de fonctions G^0 sont reportés dans la figure 3a. A cause de sa forme, la self-énergie peut aussi être considérée comme une fonctionnelle de G et U seulement (voir figure 3b).

Les autres propagateurs peuvent être exprimés en fonction de $G(\omega;d,d)$ comme nous l'avons déjà fait pour G^0 dans les équations (I.10).

La fonction de Green à deux particules devient, à cause de la répulsion Coulombienne, bien plus compliquée qu'avant : on aura, en introduisant la fonction de vertex :

$$\begin{aligned} \gamma(\omega, \omega'; d, d) &= \gamma_{\uparrow\downarrow}(\omega, -\omega; -\omega', -\omega; d, d; d, d) \\ G^{II}(\omega, \omega'; d, d) &= G_{\uparrow}(\omega; d, d)G_{\downarrow}(\omega; d, d)\delta_{\omega, \omega'} + \\ &\quad + G_{\uparrow}(\omega; d, d)G_{\downarrow}(-\omega; d, d)\gamma(\omega, \omega'; d, d)G_{\uparrow}(\omega', d, d)G_{\downarrow}(-\omega'; d, d) \\ &= S(\omega; d, d)\delta_{\omega, \omega'} + S(\omega; d, d)\gamma(\omega, \omega'; d, d)S(\omega'; d, d) \end{aligned} \quad (I.14)$$

avec :

$$S(\omega; d, d) = G_{\uparrow}(\omega; d, d)G_{\downarrow}(-\omega; d, d)$$

Cette équation est représentée de façon diagrammatique dans la figure 4.

La fonction de vertex peut encore être écrite, grâce à l'équation de Bethe Salpeter :

$$\begin{aligned} \gamma(\omega, \omega'; d, d) &= I(\omega, \omega'; d, d) + T \sum_{\omega''} I(\omega, \omega''; d, d)S(\omega''; d, d)\gamma(\omega'', \omega'; d, d) \\ &= I(\omega, \omega'; d, d) + T \sum_{\omega''} \gamma(\omega, \omega''; d, d)S(\omega''; d, d)I(\omega'', \omega'; d, d) \end{aligned} \quad (I.15)$$

où I est la fonction de vertex irréductible dans le canal particule-particule, c'est-à-dire l'ensemble des diagrammes de γ qui ne peuvent pas être séparés en deux en coupant deux lignes $G_{\uparrow}(\omega; d, d)$ et $G_{\downarrow}(-\omega; d, d)$.

L'équation (I.15) est représentée en diagramme dans la figure 5 où on reporte aussi quelques diagrammes de γ .

Il est clair que les autres fonctions de Green sont reliées à $G^{II}(\omega, \omega'; d, d)$ par la relation (en diagrammes dans la fig. 6) :

$$\begin{aligned} G^{II}(\omega, \omega'; k, k') = & \{ G^{II00}(\omega; k) + \\ & + G^{II00}(\omega; k) V_{-kd} G_{\downarrow}(-\omega; d, d) V_{dk'} G_{\downarrow}^{00}(-\omega; -k') + \\ & + G_{\uparrow}^{00}(\omega; k) V_{kd} G_{\uparrow}(\omega; d, d) V_{dk'} G^{II00}(\omega, k') \} \delta_{\omega, \omega'} \delta_{k, k'} + \\ & + G^{II00}(\omega, k) V_{kd} V_{-kd} G^{II}(\omega, \omega'; d, d) V_{dk'} V_{d-k'} G^{II00}(\omega, k') \end{aligned}$$

et de même pour les autres fonctions G^{II} .

5. LA TRANSITION A L'ETAT SUPRACONDUCTEUR

Venons-en maintenant au problème du calcul de la température critique, c'est-à-dire de la température à laquelle l'état supraconducteur devient instable.

Il est bien connu que la transition à l'état supraconducteur peut être étudiée au moyen de la fonction de corrélation :

$$S(\underline{r}-\underline{r}', t-t') \sim \langle \psi_{\uparrow}(\underline{r}, t) \psi_{\downarrow}(\underline{r}, t) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\underline{r}', t') \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\underline{r}', t') \rangle \quad (I.16)$$

où ψ et $\psi^{\dagger}$ sont les opérateurs de destruction et de création d'un électron dans la représentation d'Heisenberg : cette fonction donne l'amplitude de probabilité de trouver une paire d'électrons

$$\textcircled{\Sigma} = \textcircled{} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} \quad (\text{a})$$

$$+ \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} =$$

$$= \textcircled{} + \text{---} + \text{---} +$$

$$+ \text{---} +$$

Fig : 3

$$\begin{aligned}
G^{\text{II}}(\omega, \omega'; K, K') = & \begin{array}{c} \omega, K, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \delta_{\omega, \omega'} \delta_{K, K'} + \\
& + \begin{array}{c} \omega, K, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \text{~~~~~} \nearrow \\ \bullet \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \delta_{\omega, \omega'} \delta_{K, K'} + \\
& + \begin{array}{c} \omega, K, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \omega, d, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \delta_{\omega, \omega'} \delta_{K, K'} + \\
& + \begin{array}{c} \omega, K, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \omega, d, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \omega, K', \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K', \downarrow \end{array} \delta_{\omega, \omega'} + \\
& + \begin{array}{c} \omega, K, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \omega, d, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega, -K, \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \omega, d, \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega', -K', \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \omega', K', \uparrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ \text{~~~~~} \nearrow \\ -\omega', -K', \downarrow \end{array}
\end{aligned}$$

Fig: 6

(de spins opposés) au point $\underline{r}'$ et au temps t' si elle avait été ajoutée au système au point $\underline{r}$ et au temps t .

A la température critique l'état normal devient instable et la fonction de corrélation augmente de façon exponentielle dans le temps : cela correspond à l'apparition d'un pôle complexe pour $\omega = 0$ et $q = 0$ dans la transformée de Fourier de S :

$$S(\omega; q) = \frac{1}{V} \int_V d^3r \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega t - \underline{q} \cdot \underline{r})} S(\underline{r}, t)$$

Pour les électrons localisés, la quantité qui peut être associée, à température finie, à $S(\omega)$ est :

$$T^2 \sum_{\omega', \omega''} G^{II}(\omega', \omega''; \omega) \quad (I.17)$$

où G^{II} est défini par l'équation (I.6b)

Considérons d'abord un métal pur : dans ce cas pour étudier l'instabilité de l'état normal il suffit (Schrieffer, 1964) d'évaluer la fonction de Green à deux particules en gardant seulement les diagrammes en échelle.

Si le couplage entre les électrons dû à l'échange des phonons est décrit de la manière habituelle, c'est-à-dire en utilisant l'Hamiltonien d'interaction de BCS :

$$H_a = \sum_{kk'} \lambda_{k,k'} a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ a_{-k'\downarrow} a_{k'\uparrow} \quad (I.18)$$

l'approximation dont on vient de parler consiste à considérer la matrice t :

$$t^{oo}(k, k') = - \lambda_{kk'} - T \sum_{\omega k''} \lambda_{kk''} G^{IIoo}(\omega; k'') t^{oo}(k'', k') \quad (I.19)$$

Cette équation est représentée graphiquement dans la figure 7 où la ligne pointillée indique l'interaction λ .

A la température T_c à laquelle la matrice t^{oo} diverge, l'équation homogène associée à l'équation (I.19) a une solution

finie $\Delta(k)$, c'est-à-dire :

$$\Delta(k) = - \sum_{k'} \lambda_{kk'} K^{00}(k') \Delta(k') \quad (I.20)$$

où :

$$K^{00}(k) = T_c \sum_{\omega} G^{II00}(\omega, k) \quad (I.21)$$

Supposons maintenant que le métal contient de plus une impureté et que celle-ci ne modifie pas la constante de couplage $\lambda_{kk'}$. De la forme de l'Hamiltonien (I.1) on peut voir que l'équation qui définit la matrice t et l'équation du gap sont modifiées par la présence de l'impureté et deviennent :

$$t(k, k') = - \lambda_{kk'} \sum_{k'' k'''} \lambda_{kk''} K(k'', k''') t(k''', k') \quad (I.22)$$

et, à la température critique :

$$\Delta(k) = - \sum_{k' k''} \lambda_{kk'} K(k', k'') \Delta(k'') \quad (I.23)$$

où :

$$K(k, k') = T \sum_{\omega} S(\omega; k, k') + T^2 \sum_{\omega} \sum_{\omega'} S(\omega; k, d) \times \quad (I.24)$$

$$\times \gamma(\omega, \omega'; d, d) S(\omega; d, k')$$

avec :

$$S(\omega; i, j) = G_{\uparrow}(\omega; i, j) G_{\downarrow}(\omega; i^*, j^*) ;$$

$i, j = k, d$; i^* et j^* sont les états renversés dans le temps de i et j . L'équation est représentée en diagrammes dans la figure 8.

De ce résultat on voit que la présence de l'impureté a deux effets :

a) modification des propagateurs à un électron, c'est-à-dire remplacement de $G_{\sigma}^{00}(\omega; k)$ par $G_{\sigma}(\omega; k, k')$ (effet à un corps)

b) modification de l'interaction entre les états à un électron (ou plutôt entre les deux électrons d'une paire supra-

conductrice) due à la présence de la répulsion Coulombienne (effet à deux corps).

Pour conclure, il est utile de remarquer que {à cause de la forme de $G_{\sigma}(\omega; k, k')$ } il suffit dans ce cas également de connaître $G_{\sigma}(\omega; d, d)$ {ou bien $\Sigma_{\sigma}(\omega; d, d)$ } et $\gamma(\omega, \omega'; d, d)$. Ceci veut dire que le problème du calcul de T_c se ramène à l'étude des propriétés de l'impureté dans l'état normal.

o o
o

C H A P I T R E II

APPLICATIONS AUX ALLIAGES DILUES

I. L'ETAT NORMAL

Considérons un alliage avec une concentration finie d'impuretés, c , par unité de volume : les impuretés sont supposées distribuées au hasard dans le métal, aux sites R_j .

L'Hamiltonien d'Anderson (toujours pour le cas d'états localisés non dégénérés) devient :

$$H = H_0 + H_2$$

$$H_0 = H_{00} + \sum_{kj\sigma} (V_{jk} a_{j\sigma}^+ a_{k\sigma} + V_{kj} a_{k\sigma}^+ a_{j\sigma})$$

$$H_{00} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \varepsilon_d \sum_{j\sigma} n_{j\sigma} \quad (II.1)$$

$$H_2 = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

où l'index j repère l'état localisé au site R_j . On a en outre :

$$V_{kj} = e^{ik \cdot R_j} V_{kd}$$

La fonction de Green relative aux états localisés obéit maintenant à l'équation de Dyson :

$$\begin{aligned} G_{\sigma}(\omega; ij) = & G_{\sigma}^{00}(\omega; i) \delta_{ij} + \sum_{kl} G_{\sigma}^{00}(\omega; i) V_{ik} G_{\sigma}^{00}(\omega, k) V_{kl} \times \\ & \times G_{\sigma}(\omega; l, j) + G_{\sigma}^{00}(\omega; i) \sum_{\sigma} G_{\sigma}(\omega; i, i) G_{\sigma}(\omega, i, j) \end{aligned} \quad (II.2)$$

Comme dans le cas d'une seule impureté, les autres propagateurs sont reliés à $G_{\sigma}(\omega; i, j)$ par les relations :

$$G_{\sigma}(\omega; k, k') = G_{\sigma}^{00}(\omega; k) \delta_{kk'} + \sum_{ij} G_{\sigma}^{00}(\omega; k) V_{ki} G_{\sigma}(\omega; i, j) V_{jk} G_{\sigma}^{00}(\omega; k') \quad (II.3)$$

$$G_{\sigma}(\omega; k, i) = \sum_j G_{\sigma}^{00}(\omega; k) V_{kj} G_{\sigma}(\omega; j, i)$$

En introduisant la fonction de Green relative à H_0 :

$$G_{\sigma}^0(\omega; i, j) = G_{\sigma}^{00}(\omega; i) \delta_{ij} + \sum_{k, l} G_{\sigma}^{00}(\omega; i) V_{ik} G_{\sigma}^{00}(\omega; k) V_{kl} G_{\sigma}^0(\omega; l, j) \quad (II.4)$$

on a l'équation de Dyson :

$$G_{\sigma}(\omega; l, j) = G_{\sigma}^0(\omega; i, j) + \sum_l G_{\sigma}^0(\omega; i, l) \Sigma_{\sigma}(\omega; l, l) G_{\sigma}(\omega; l, j) \quad (II.5)$$

Remarquons que $G_{\sigma}^{00}(\omega; i)$ est indépendant de la position de l'impureté, c'est-à-dire :

$$G_{\sigma}^{00}(\omega; i) = G_{\sigma}^{00}(\omega; d) = (i\omega - \epsilon_d)^{-1}$$

On a aussi :

$$G^{II}(\omega, \omega'; i, j) = S(\omega; i, j) \delta_{\omega, \omega'} + \sum_l S(\omega, i, l) \gamma(\omega, \omega'; l, l) S(\omega'; l, j) \quad (II.6)$$

où $S(\omega) = G_{\uparrow}(\omega) G_{\downarrow}(-\omega)$ et $\gamma(\omega, \omega'; l, l)$ est défini de façon à ne pas pouvoir être coupé en deux en éliminant une ligne $G_{\uparrow}(m, m)$ et une $G_{\downarrow}(m, m)$ avec $m \neq l$.

2. LA TRANSITION A L'ETAT SUPRACONDUCTEUR

La matrice t et le gap Δ sont encore donnés par les équations (I..2) et (I.23), mais maintenant :

$$K(k, k') = T \sum_{\omega} S(\omega; k, k') + T^2 \sum_{\omega} \sum_{\omega'} \sum_i S(\omega; k, i) \gamma(\omega, \omega'; i, i) S(\omega'; i, k') \quad (II.7)$$

L'équation pour le gap est impossible à résoudre si on ne fait pas une moyenne sur la position des impuretés. Pour cela on utilise la méthode développée par Abrikosov et Gor'Kov (1958 et Abrikosov et al., 1963) : on prend la valeur moyenne de Δ (ou de la matrice t) et des produits $S = GG$ indépendamment. Cela équivaut à négliger la variation spatiale de Δ : en effet on sait que Δ est une constante dans le métal pur et varie très peu autour de l'impureté.

Au contraire, on ne peut pas moyenner indépendamment les deux fonctions de Green qui apparaissent dans le produit (c'est-à-dire on ne peut pas remplacer $\langle GG \rangle$ par $\langle G \rangle \langle G \rangle$) : on négligerait en effet les termes qui décrivent la diffusion de deux électrons par la même impureté.

Pour un supraconducteur isotrope on peut poser :

$$\lambda_{kk'} = \begin{cases} \lambda & \text{pour } |\epsilon_k|, |\epsilon_{k'}| < \omega_D \\ 0 & \text{dans les autres cas} \end{cases}$$

où ω_D est l'énergie de Debye. On peut en déduire que

$$\Delta_{kk'} = \begin{cases} \Delta & \text{pour } |\epsilon_k|, |\epsilon_{k'}| < \omega_D \\ 0 & \text{dans les autres cas} \end{cases}$$

L'équation du gap devient :

$$\frac{1}{T\lambda} = \sum_k^D \sum_{k'}^D \langle K(k, k') \rangle \quad (\text{II.8})$$

où $\sum_k^D$ signifie que l'on somme seulement sur les états avec $|\epsilon_k| < \omega_D$.

3. LE CALCUL DES MOYENNES

Les moyennes peuvent être évaluées en généralisant les méthodes développées dans le cas des alliages normaux (Abrikosov et coll., 1963) : cette généralisation a été faite pour la première fois par Zuckermann (1965).

Nous en discutons les points les plus importants :

a) Il est utile d'introduire le propagateur $G_{\sigma}(\omega; i)$ relatif aux électrons localisés sur la i -ème impureté comme si elle était unique. Evidemment $G_{\sigma}(\omega; i)$ {comme d'ailleurs $G_{\sigma}^{oo}(\omega; i)$ } ne dépend pas de la position de l'impureté et coïncide avec la fonction $G_{\sigma}(\omega; d, d)$ du paragraphe précédent.

Si l'on pose :

$$G_{\sigma}(\omega; k, k') = G_{\sigma}^{oo}(\omega; k) \delta_{kk'} + \sum_i \sum_{k''} G_{\sigma}^{oo}(\omega; k) V_{ki} G_{\sigma}(\omega; i) V_{ik''} G_{\sigma}(\omega; k'', k')$$

ceci équivaut à négliger des diagrammes comme celui de la figure ci-dessous qui sont au moins d'ordre c^2 et qui représentent une interaction entre les impuretés (i et j dans la figure).



Ces diagrammes sont donc vraiment négligeables à la limite des faibles concentrations.

b) Une fois négligés les diagrammes de ce genre, les moyennes peuvent être faites comme dans le cas des impuretés des métaux normaux décrites par un potentiel à un corps :

$$H_{int} = \sum_{kk'\sigma} V_{kk'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma}$$

en remarquant qu'ici les termes :

$$V_{ki} G_{\sigma}(\omega; i) V_{ik'}$$

jouent le rôle de $V_{kk'}$.

c) Les moyennes sont facilement faites en remarquant que

$$\langle \sum_i V_{ki} V_{ik'} \rangle = \langle \sum_i e^{i(k-k')R_i} \rangle V_{kd} V_{dk'} = c |V_{kd}|^2 \delta_{kk'}$$

$$\langle \sum_i V_{ki} V_{ik'} V_{-ki} V_{i-k'} \rangle = \langle \sum_i |V_{kd}|^2 |V_{dk'}|^2 \rangle = c |V_{kd}|^2 |V_{k'd}|^2$$

d) Comme dans le cas des alliages normaux, les moyennes des produits de deux fonctions de Green peuvent être réduites à une somme de diagrammes en échelle : on a, par exemple :

$$\langle S(\omega; k, k') \rangle = S(\omega; k) \{ \delta_{kk'} + c \sum_{k''} |V_{kd}|^2 S(\omega; d) |V_{dk''}|^2 \langle S(\omega; k'', k') \rangle \} \quad (\text{II.9a})$$

où :

$$S(\omega; k) = \langle G_{\uparrow}(\omega; k) \rangle \langle G_{\downarrow}(-\omega; -k) \rangle$$

$$S(\omega; d) = G_{\uparrow}(\omega; d) G_{\downarrow}(-\omega; d)$$

Pour simplifier la solution de l'équation (II.9a) on substitue à $|V_{kd}|^2$ la valeur moyenne $|V|^2$ prise sur les impulsions : en sommant sur k on obtient $\sum_k \langle S(\omega; k, k') \rangle$. D'où :

$$\langle S(\omega; k, k') \rangle = S(\omega; k) \{ \delta_{kk'} + c S(\omega; d) |V|^4 \} \quad (II.9b)$$

$$\times \frac{S(\omega; k')}{1 - c S(\omega; d) |V|^4 \sum_{k''} S(\omega; k'')} \}$$

Les autres moyennes peuvent s'en déduire. On a donc :

$$\begin{aligned} \langle \sum_i S(\omega; k, i) \gamma(\omega, \omega'; i, i) S(\omega'; i, k') \rangle &\approx \\ &\approx c \sum_{k', k''} S(\omega; k, k'') |V|^2 S(\omega; d) \gamma(\omega, \omega'; d, d) S(\omega', d) \times \quad (II.10) \\ &\times |V|^2 S(\omega'; k'', k') + O(c^2) \end{aligned}$$

4. REMARQUE SUR LA MASSE EFFECTIVE DES ELECTRONS DE CONDUCTION

Soit :

$$\zeta_j(\omega; k) = \{\omega - \epsilon_k - \Sigma(-i\omega; k)\}^{-1}$$

la fonction de Green $\langle G(\omega; k) \rangle$ évaluée à température nulle.

Si l'effet des impuretés permet de traiter les électrons de conduction comme des quasi-particules il est possible, au moins pour ω assez petit, de garder seulement les deux premiers termes du développement de $\text{Re } \Sigma$ en série de ω et le premier terme de $\text{Im } \Sigma$.

On a alors, près du niveau de Fermi :

$$\zeta_j(\omega; k) \approx \left\{ \frac{m^*}{m_0} \omega - \tilde{\epsilon}_k + i \frac{1}{2c} \frac{\omega}{|\omega|} \right\}^{-1}$$

cù :

$$\frac{m^*}{m_0} = 1 - \left. \frac{\partial \text{Re } \Sigma(-i; k)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} = 1 - c |V_{kd}|^2 \left. \frac{\partial \text{Re } G_\sigma(-i\omega; d)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0}$$

$$\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k + \text{Re } \Sigma(\omega=0)$$

$$\frac{1}{2\tau} = \text{Im } \Sigma(\omega = 0+) = c |V_{kd}|^2 \text{Im } G_{\sigma}(\omega = 0+; d)$$

m_0 et m^* sont les masses effectives respectives des électrons de conduction dans le métal pur et dans l'alliage : τ est le temps de vie des quasi-électrons : en effet si E_k est la position du pôle de la fonction $\zeta(\omega)$ pour ω complexe, la masse effective au niveau de Fermi est définie comme

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{k_F} \left. \frac{\partial \{\text{Re } E_k\}}{\partial k} \right|_{k_F} = \frac{1}{k_F} \frac{\partial \{\text{Re } E_k\}}{\partial \epsilon_k} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \Big|_{k_F}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{m_0}{m^*} = \frac{\partial \{\text{Re } E_k\}}{\partial \epsilon_k}$$

La partie réelle de $\Sigma(\omega = 0)$ ne donne qu'un déplacement du zéro d'énergie et sera négligée ($\tilde{\epsilon}_k \rightarrow \epsilon_k$).

Si on considère aussi la contribution des phonons à la self-énergie (Migdal, 1958 ; Kawamura et Kuroda, 1968) ou des phonons et de la répulsion Coulombienne entre les électrons de conduction (voir par exemple Berk, 1966) on peut introduire, à côté de m_0 (masse effective de bande des électrons de conduction) leur masse effective "véritable" m .

Puisque nous considérons négligeable le couplage des phonons avec les électrons localisés, on a simplement :

$$m = m_0 + \Delta m_{ph} + \Delta m_{Coul.}$$

$$m^* = m + \Delta m_{imp}$$

La forme de $\zeta(\omega; k)$ reste :

$$\zeta(\omega; k) = \left\{ \frac{m^*}{m_0} \omega - \epsilon_k + i \frac{1}{2\tau} \frac{\omega}{|\omega|} \right\}^{-1}$$

A température finie :

$$G(\omega; k) = \{i\omega\eta - \epsilon_k\}^{-1}$$

avec :

$$\eta = \frac{m^*}{m_0} + \frac{1}{2\tau|\omega|}$$

Nous verrons dans la suite que c'est bien le premier terme de η (modification de la masse effective) qui contribue à la variation de la température T_c .

5. TROIS EXEMPLES DE CALCUL DE LA TEMPERATURE CRITIQUE

a) La solution de Zuckermann

Considérons d'abord le cas

$$U = 0$$

L'Hamiltonien d'Anderson (II.1) se réduit à un Hamiltonien à un corps qui peut être résolu exactement. On a :

$$G_\sigma(\omega; d) = \{i\omega\chi - \varepsilon_d\}^{-1}$$

où :

$$\chi = 1 + \Gamma/|\omega|$$

et :

$$\Gamma = \pi g_s(0) |V|^2$$

Cette fonction de Green donne une densité d'états :

$$g_d(\omega) = \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \varepsilon_d)^2 + \Gamma^2}$$

On a aussi :

$$G_\sigma(\omega; k) = \{i\omega\eta(\omega) - \varepsilon_k\}^{-1}$$

et :

$$\eta(\omega) = \frac{m^*(\omega)}{m_0} + \frac{1}{2\tau(\omega)|\omega|}$$

où maintenant :

$$\frac{m^*(\omega)}{m_0} = \frac{m}{m_0} + c \frac{\Gamma}{\pi g_S(0)} S(\omega; d)$$

$$\frac{1}{2\tau(\omega)} = c \frac{\Gamma^2}{\pi g_S(0)} S(\omega; d)$$

Comme dans le paragraphe II.4, m_0 est la masse effective de bande des électrons de conduction, m leur masse effective dans le métal pur (en présence des phonons, répulsion Coulombienne, etc).

Le noyau (II.7) se réduit à :

$$K(k, k') = T_c \sum_{\omega} \langle S(\omega; k, k') \rangle$$

où la quantité $\langle S \rangle$ est donnée par la (II.9b).

Cette moyenne peut être évaluée en se rappelant que :

$$\begin{aligned} \sum_k^D S(\omega; k) &\approx \int_{-\omega_D}^{\omega_D} g_S(\epsilon) \frac{d\epsilon}{\epsilon^2 + \eta^2 \omega^2} \approx \\ &\approx \frac{2g_S(0)}{\eta|\omega|} \text{Arctg} \frac{\omega_D}{\eta|\omega|} \end{aligned}$$

Les sommes sur ω qui figurent dans l'équation de la température critique ne divergent pas grâce à la coupure introduite dans la formule à $\eta|\omega| \sim \omega_D$.

Dans la limite de faibles concentrations, qui nous intéresse, la position de la coupure n'est pas très modifiée par la valeur de η et nous pouvons tout simplement remplacer $\text{Arctg} \frac{\omega_D}{\eta|\omega|}$ par $\text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|}$. Pour des raisons analogues on peut poser :

$$\sum_k^D \sum_{k'}^D S(\omega; k) S(\omega; k') \approx 2\pi \left\{ \frac{m_0 g_S(0)^2}{m\omega} \right\} \text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} + O(c)$$

On a alors :

$$\sum_k^D S(\omega; k) \approx \frac{2g_S(0)}{\eta|\omega|} \text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} \approx$$

$$\approx \frac{2g_S(0)}{|\omega|} \frac{m_0}{m} \text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} \left\{ 1 - c \frac{m_0}{m} \frac{\Gamma\chi}{\pi g_S(0)} S(\omega; d) \right\} + O(c^2)$$

$$\sum_k \sum_{k'} \langle S(\omega; k, k') \rangle = \sum_k^D S(\omega; k) + c \frac{2\Gamma^2}{\pi\omega^2} \left(\frac{m_0}{m}\right)^2 S(\omega; d) \operatorname{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} + O(c^2) \approx$$

$$\approx \frac{2g_s(0)}{|\omega|} \frac{m_0}{m} \operatorname{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} \left\{ 1 - c \frac{m_0}{m} \frac{\Gamma}{\pi g_s(0)} S(\omega; d) \right\} + O(c^2)$$

Il est utile de rappeler que :

$$2T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|} \operatorname{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} \approx \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c}$$

Dans les cas concrets (impuretés de métaux de transition) on a toujours $\Gamma \gg \omega_D$: dans ce cas (comme dans le cas $\epsilon_d \gg \omega_D$ et Γ quelconque) on a aussi :

$$A \equiv 2T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|} S(\omega; d) \operatorname{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} \approx \frac{\pi g_d(0)}{\Gamma} \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} \quad (\text{II.13})$$

L'autre limite $\Gamma \ll \omega_D$ et $\epsilon_d \lesssim \omega_D$ est peu physique et est considérée dans l'appendice I.

L'équation (II.8) devient donc :

$$\frac{1}{|\lambda|} = g_s(0) \frac{m_0}{m} \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} \left\{ 1 - c \frac{m_0}{m} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \right\}$$

On a de plus (Berk, 1966) :

$$\ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} = \frac{m}{m_0 g_s(0) |\lambda|}$$

où T_{co} est la température critique du métal pur. D'où :

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} = -c \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} \frac{m_0}{m} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \quad (\text{II.14})$$

c'est-à-dire, à un coefficient près, l'équation trouvée par Zuckermann (1965).

Cette formule peut être aussi écrite, à part de termes en c^2 , sous une forme qui ressemble au résultat de BCS :

$$\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} \approx \frac{m^*(0)}{m_0 g_s(0) |\lambda|} \quad (\text{II.15})$$

Comme annoncé dans le paragraphe II.4, c'est donc l'augmentation de la masse effective des électrons de conduction dans l'alliage (m^* à la place de m) qui fait décroître la température critique.

b) Le cas des impuretés fortement non magnétiques

Nous avons vu dans le paragraphe I.2 que l'approximation de Hartree-Fock est raisonnable, sinon juste, loin de la condition de formation d'un moment magnétique (ou, ce qui est équivalent, quand les fluctuations de spin sont peu importantes).

Dans cette région on peut faire l'hypothèse déjà faite par Schrieffer et Mattis (1965) dans leur problème : la répulsion Coulombienne

1) ne modifie pas la forme de la résonance tout en déplaçant sa position,

2) a des effets sur les propagateurs à deux électrons (et donc sur la susceptibilité et la température critique de supraconductivité) qui ne sont pas nécessairement égaux à ceux prévus par l'approximation de Hartree-Fock.

On suppose donc que la fonction de Green de l'état localisé est bien approchée par :

$$G(\omega; d) = (i\omega\chi - \epsilon)^{-1}$$

où :

$$\chi = 1 + \Gamma/|\omega|$$

Γ est le même du paragraphe précédent et ϵ est un paramètre à déterminer de façon auto-consistante.

En suivant les lignes du calcul précédent, on trouve ($\Gamma \gg \omega_D$ ou $\epsilon_d \gg \omega_D$) :

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} = -c \ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} \frac{m_o}{m} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \times$$

$$\times \{1 + \ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} g_d(0) U^*\}$$
(II.16)

et :

$$\ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} \sim \frac{m^*(0)}{m_o g_s(0) \lambda_{eff}}$$
(II.17)

où :

$$\lambda_{eff} = |\lambda| - c \left\{ \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \right\}^2 U^*$$
(II.18)

est la constante de couplage "effective" entre les deux électrons d'une paire supraconductrice (effet à deux corps). Dans les deux formules U^* est donné par :

$$U^* = -4 \left(\ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} \right)^{-2} T_c^2 \sum_{\omega} \sum_{\omega'} \frac{1}{|\omega|} \text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|} \gamma(\omega, \omega'; d, d) \times$$

$$\times \frac{1}{|\omega'|} \text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega'|}$$
(II.19)

U^* est une quantité qui dépend de la forme explicite de γ .

Dans le troisième chapitre on verra que, dans tous les cas fortement non magnétiques, γ dépend très peu des énergies ω et ω' . La forme (II.19) se réduit alors simplement à

$$U^* \approx -\gamma(d, d)$$

Le cas $\Gamma \ll \omega_D$ et $\varepsilon_d < \omega_D$ est étudié dans l'Appendice I.

c) Le cas des impuretés très magnétiques

Le formalisme qui a été présenté dans ces deux chapitres est très général et pourrait donc être utilisé aussi pour étudier le cas des impuretés très magnétiques.

Le calcul de la fonction de Green à une particule (voir, par exemple, Ha mann, 1969) et de la fonction de vertex dans un tel cas présente des difficultés importantes.

Pour surmonter cette difficulté il est utile de transformer d'abord l'Hamiltonien (I.1) en effectuant une transformation canonique comme fait par Schrieffer et Wolff (1966). En éliminant V_{kd} au plus bas ordre, on trouve :

$$H = H_0 + H_{int}$$

$$H_0 = \sum_k \epsilon_k n_{k\sigma}$$

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} V_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'}$$

où :

$$V_{\uparrow\uparrow} = -V_{\downarrow\downarrow} = -JS_z$$

$$V_{\uparrow\downarrow} = -JS_-$$

$$V_{\downarrow\uparrow} = -JS_+$$

où S_z , S_+ et S_- sont les composantes du spin de l'impureté. H_{int} est donc l'habituel terme d'interaction d'échange (antiferromagnétique).

Cette transformation n'est valable que lorsque le terme de mélange V_{kd} est très petit par rapport à la répulsion Coulombienne U et dans la région très magnétique de la figure 1 ($r \ll U$).

Schrieffer et Wolff trouvent :

$$J \approx \frac{2|V_{kd}|^2 U}{\epsilon_d(\epsilon_d + U)} \sim \frac{2|V_{kd}|^2}{\epsilon_d}$$

Plus récemment Toulouse et Coqblin (1969) ont trouvé que pour ϵ_d petit il est plus correct de considérer :

$$J \approx \frac{2|V_{kd}|^2 d}{\Gamma^2 + (\epsilon_d + \epsilon)^2}$$

où $\delta = |V_{kd}|^2 F(\epsilon)$ et $F(\epsilon)$ est la transformée d'Hilbert de $g_s(\epsilon)$: dans les cas physiques $\delta \ll \Gamma_s$.

L'Hamiltonien d'interaction H_λ (I.18) qui donne origine à la supraconductivité n'est pratiquement pas modifié par cette transformation (Appelbaum et al., 1967).

L'Hamiltonien total est donc :

$$H + H_\lambda = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} v_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^\dagger a_{k'\sigma'}^\dagger + \sum_{kk'} \lambda_{kk'} a_{k\uparrow}^\dagger a_{-k\downarrow}^\dagger a_{-k'\downarrow} a_{k'\uparrow}$$

Cet Hamiltonien a été étudié par Abrikosov et Gor'Kov (1963) avec la méthode de Gor'Kov (1958).

Nous nous bornons ici à retrouver leur résultat avec notre méthode de la matrice t et à faire quelques remarques.

A cause de la présence du terme d'échange il faut généraliser la méthode décrite dans le premier chapitre en considérant des matrices $t_{\sigma,\sigma'}(k,k')$ qui obéissent aux équations :

$$t_{\sigma\sigma'}(k,k') = -\lambda_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'} - T \sum_{\omega} \sum_{k''k'''\sigma''\sigma'''} \lambda_{kk''} \times \\ \times S_{\sigma\sigma''}(\omega; k'', k''') t_{\sigma''\sigma'}(k''', k')$$

où :

$$S_{\sigma\sigma'}(\omega; k, k') = G_{\sigma\sigma'}(\omega; k, k') G_{-\sigma-\sigma'}(-\omega; -k, -k')$$

Ces équations sont représentées diagrammatiquement dans la figure 9. Si on introduit la quantité :

$$t(k, k') = t_{\sigma,\sigma}(k, k') - t_{-\sigma,\sigma}(k, k')$$

on obtient les équations habituelles (I.22) et (I.23) :

$$t(k, k') = -\lambda_{kk'} - \sum_{k''k'''} \lambda_{kk''} K(k'', k''') t(k''', k')$$

et, à la température critique :

$$\Delta(k) = - \sum_{k', k''} \lambda_{kk'} K(k', k'') \Delta(k'')$$

où, maintenant :

$$\begin{aligned} K(k, k') = T \sum_{\omega} G_{\sigma, \sigma}(\omega; k, k') G_{-\sigma, -\sigma}(-\omega; -k, -k') + \\ - T \sum_{\omega} G_{\sigma, -\sigma}(\omega; k, k') G_{-\sigma, \sigma}(-\omega; -k, -k') \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Ces fonctions de Green sont évidemment données par l'équation :

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(\omega; k, k') = G_{\sigma}^{\circ}(\omega; k) \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{k''} G_{\sigma}^{\circ}(\omega, k) v_{\sigma'\sigma''} G_{\sigma''\sigma'}(\omega; k'', k') \end{aligned}$$

Nous avons ainsi trouvé les mêmes équations pour le gap qu'Abrikosov et Gor'Kov : nous ne nous occupons donc pas du calcul des moyennes sur les orientations du spin de l'impureté ni sur la position des impuretés (dans le cas de l'alliage). Pourtant nous pouvons remarquer en comparant (II.20) avec la forme générale (I.24) que le vertex γ doit avoir la structure :

$$\gamma(\omega, \omega'; d, d) \approx \gamma \delta(\omega + \omega')$$

Dans le paragraphe précédent nous avons remarqué que lorsqu'on est loin du magnétisme γ dépend très peu des énergies ω et ω' .

L'étude du cas intermédiaire (fluctuations de spin importantes) que nous effectuons actuellement n'est pas encore terminée à cause de difficultés (Napoli et Ratto). Il est pourtant évident que dans ce cas la fonction de vertex aura un maximum pour $\omega + \omega' = 0$ et une largeur liée à $\tau_{F.S.}$.

$$t_{\sigma,\sigma'}(K,K') = \begin{array}{c} K,\sigma \quad K',\sigma' \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \\ t_{\sigma,\sigma'} \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ -K,-\sigma \quad -K',-\sigma' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \\ t_{\sigma\sigma} \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ -\sigma \quad -\sigma \end{array} = \begin{array}{c} \sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ -\sigma \quad -\sigma \end{array} + \begin{array}{c} \sigma \quad \sigma \quad \sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ -\sigma \quad -\sigma \quad -\sigma \quad -\sigma \end{array} + \begin{array}{c} \sigma \quad \sigma \quad -\sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ -\sigma \quad -\sigma \quad \sigma \quad -\sigma \end{array}$$

$$\begin{array}{c} -\sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \\ t_{-\sigma\sigma} \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \sigma \quad -\sigma \end{array} = \begin{array}{c} -\sigma \quad -\sigma \quad -\sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ \sigma \quad \sigma \quad \sigma \quad -\sigma \end{array} + \begin{array}{c} -\sigma \quad -\sigma \quad \sigma \quad \sigma \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ \sigma \quad \sigma \quad -\sigma \quad -\sigma \end{array}$$

Fig : 9

CHAPITRE III

LA SELF-CONSISTANCE DES APPROXIMATIONS

1. LE PROBLEME DE LA SELF-CONSISTANCE

Dans le chapitre précédent nous avons vu que pour calculer la température critique d'un alliage dilué, il suffit de connaître la self-énergie Σ et la fonction de vertex γ relatives à une impureté. Dans ce chapitre nous verrons comment ces deux quantités sont liées, ce qui implique qu'une approximation doit respecter certaines relations entre elles .

Remarquons d'abord que dans la suite - puisqu'on ne considère que des quantités relatives aux électrons localisés - nous ne mentionnerons plus les indices d : les notations deviennent donc :

$$a_{\sigma}^{+} \equiv a_{d\sigma}^{+}$$

$$G_{\sigma}(\omega) \equiv G_{\sigma}(\omega; d, d)$$

$$\gamma(\omega, \omega'; \omega''; d, d, d, d) \equiv \gamma(\omega, \omega'; \omega'')$$

Supposons maintenant avoir pu évaluer exactement $G_{\sigma}(\omega)$ et $\gamma(\omega, \omega'; \omega'')$, c'est-à-dire avoir sommé tous les diagrammes qui représentent ces deux quantités dans la théorie des perturbations: on a alors (Abrikosov et al. 1963) :

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma}(\omega) = UT \sum_{\omega'} G_{-\sigma}(\omega') + UT^2 \sum_{\omega' \omega''} G_{\sigma}(\omega') G_{-\sigma}(-\omega' + \omega'') G_{-\sigma}(-\omega + \omega'') \times \\ \times \gamma(\omega', \omega; \omega'') \end{aligned} \quad (III.1)$$

On a déjà dit qu'on ne sait pas résoudre exactement l'Hamiltonien (I.1) : on est donc obligé de faire des approximations : il faut donc choisir les diagrammes qu'on imagine - pour

des raisons physiques être les "plus importants".

Or le choix des diagrammes ne peut pas être fait au hasard et toute approximation doit respecter deux types de conditions :

a) Le propagateur G approché est fonction de la self-énergie approchée Σ grâce à l'équation de Dyson, mais Σ est fonction de G . Il faut donc que :

$$G = G\{\Sigma(G)\}$$

ou :

$$G^{-1} = G^0{}^{-1} - \Sigma(G)$$

Remplacer $\Sigma(G)$ par $\Sigma(G^0)$ peut modifier complètement le résultat.

b) Une fois choisis les diagrammes qui donnent une valeur approchée de Σ il faut choisir des formes approchées pour les fonctions de corrélation (et donc pour γ) de façon à sauvegarder certaines relations qui ont un sens physique bien précis.

La relation (III.1), par exemple, est valable seulement avec les quantités Σ et γ exactes : l'approximation de Hartree-Fock

$$\Sigma_c(\omega) = UT \sum_{\omega'} G_{-\sigma}(\omega') = \langle n_{-\sigma} \rangle U$$

donnerait une fonction de vertex nulle en utilisant (III.1) et des fonctions de corrélations qui dépendent de U seulement par l'intermédiaire du paramètre ϵ qui définit la position de la résonance.

Le deuxième problème a été étudié en détail par Baym et Kadanoff (1961) et par Baym (1962) pour la fonction de corrélation densité-densité. Ces auteurs ont démontré que la méthode pour déduire la fonction de corrélation de la self-énergie doit respecter certaines lois de conservation (énergie, impulsion, etc) et donc respecter les identités de Ward (voir, par exemple, Nozières, 1963). La méthode de Baym Kadanoff a été généralisée

pour le cas de la supraconductivité (cette thèse) et pour le calcul de la susceptibilité (Napoli et Ratto, à paraître).

2. LE MODELE

La méthode que nous présentons ici est liée d'une part aux articles cités de Baym et Kadanoff, d'autre part à l'article de la revue de Mattuck Johansson (1968) sur la théorie des transitions de phase.

Comme l'ont remarqué Mattuck et Johansson, dans l'état condensé le champ intérieur créé par l'interaction entre les électrons s'étend partout dans le système en créant un ordre à longue portée : les électrons ressentent l'effet de ce champ qu'eux mêmes ont créé.

La fonction de corrélation dans le canal particule-particule (de spins opposés), c'est-à-dire la fonction de corrélation des paires supraconductrices est bien la réponse du système à ce champ intérieur.

Puisque nous sommes intéressés par la réponse de la seule impureté, nous pouvons ajouter à l'Hamiltonien (I.1) un potentiel "extérieur" localisé sur l'impureté :

$$H_g = g(a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\downarrow}^{\dagger} + a_{\downarrow}a_{\uparrow}) \quad (\text{III.2})$$

(III.2) décrit l'effet de l'état supraconducteur de la matrice sur l'état localisé. Comme nous verrons par la suite, la valeur de la constante de couplage n'a aucune importance : malgré son sens physique, ce terme est utilisé comme un artifice pour créer les "bons" diagrammes (dans le sens de Baym et Kadanoff) relatifs à la fonction de Green à deux particules et trouver un "bon" état fondamental, c'est-à-dire qui ait la même structure que l'état condensé (Mattuck et Johansson).

Ce potentiel H_g introduit, à côté des propagateurs ordinaires, des propagateurs anormaux. Si on pose :

$$\begin{aligned} a_+ &= a_{\uparrow} & a_+^+ &= a_{\uparrow}^+ \\ a_- &= a_{\downarrow}^+ & a_-^+ &= a_{\downarrow} \end{aligned}$$

l'Hamiltonien que nous étudions devient :

$$H + H_g = H^{ss} + H^{sd} + H^{dd} \quad (\text{III.3})$$

où :

$$H^{dd} = (\varepsilon_d + U)n_+ - \varepsilon_d n_- - U n_+ n_- + g(a_+^+ a_- + a_-^+ a_+)$$

H^{ss} et H^{sd} sont facilement déduisibles de l'Hamiltonien (I.1).

Nous considérons des fonctions de Green à une particule (à température finie) définies par :

$$G_{\alpha\beta}(\tau-\tau';g) = - \langle T_{\tau} \{ a_{\alpha}(\tau) a_{\beta}^+(\tau') \} \rangle$$

où $\alpha, \beta = +, -$; les opérateurs $a_{\alpha}(\tau)$ et $a_{\alpha}^+(\tau)$ sont considérés dans la représentation d'Heisenberg.

On a alors, pour $g = 0$, avec des notations analogues à celles du premier chapitre :

$$\begin{aligned} G_{++}^{oo}(\omega) &= (i\omega - \varepsilon_d - U)^{-1} \\ G_{--}^{oo}(\omega) &= (i\omega + \varepsilon_d)^{-1} \\ G_{++}^o(\omega) &= (i\omega - \varepsilon_d - U + i\Gamma\omega/|\omega|)^{-1} \\ G_{--}^o(\omega) &= (i\omega + \varepsilon_d + i\Gamma\omega/|\omega|)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

De plus, $G_{+-}^{oo} = G_{+-}^o = 0$.

Lorsque $g \neq 0$, en posant $g_{\alpha\beta} = g(1 - \delta_{\alpha\beta})$, on a :

$$G_{\alpha,\beta}^{oo}(\omega;g) = G_{\alpha\alpha}^{oo}(\omega)\delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} G_{\alpha\alpha}^{oo}(\omega)g_{\alpha\gamma} G_{\gamma\beta}^{oo}(\omega;g) \quad (\text{III.5})$$

et des relations analogues pour G^o et G .

Les équations de Dyson relatives aux propagateurs G sont finalement :

$$G_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} G_{\alpha\alpha}^0(\omega) \{1 + \Sigma_{\alpha\alpha}(\omega) G_{\alpha\alpha}(\omega)\} \quad (\text{III.6})$$

$$G_{\alpha\beta}(\omega;g) = G_{\alpha\beta}^0(\omega;g) + \sum_{\gamma\delta} G_{\alpha\gamma}^0(\omega;g) \Sigma_{\gamma\delta}(\omega;g) G_{\delta\beta}(\omega;g) \quad (\text{III.7})$$

Pour pouvoir bien comprendre les résultats de ce chapitre, il est utile de comparer ces notations avec celles utilisées dans les autres chapitres. Nous avons notamment ($g = 0$) :

$$\begin{aligned} G_{++}(\omega) &= G_{\uparrow}(\omega) \\ G_{--}(\omega) &= -G_{\downarrow}(-\omega) \\ \Sigma_{++}(\omega) &= \Sigma_{\uparrow}(\omega) - U \\ \Sigma_{--}(\omega) &= -\Sigma_{\downarrow}(-\omega) \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Les fonctions G_{-+} et G_{+-} correspondent aux fonctions F^+ introduites par Gor'Kov (1958) et, à par éventuellement le signe, à celles considérées dans le paragraphe IV.2.

3. LE CALCUL DE LA REPONSE

Pour pouvoir calculer la réponse du système à H_g on introduit la représentation d'interaction :

$$\tilde{a}_{\alpha}(\tau) = e^{\tilde{H}(\tau)\tau} a_{\alpha}(0) e^{-\tilde{H}(\tau)\tau}$$

et

$$G_{\alpha\beta}(\tau-\tau';g) = - \frac{\langle T_{\tau} \{ \tilde{a}_{\alpha}(\tau) \tilde{a}_{\beta}(\tau') S(1/T) \} \rangle}{S(1/T)}$$

où

$$S(\tau) = T_{\tau} e^{-\int_0^{\tau} \tilde{H}(\tau') d\tau'}$$

et T est la température considérée.

En faisant un développement de S en série de puissances de g, on trouve, au premier ordre en g :

$$G_{\alpha\beta}(\tau-\tau';g) = G_{\alpha\beta}(\tau-\tau') + g \int_0^{1/T} d\tau'' \langle T_{\tau} \{ a_{\alpha}(\tau) a_{\beta}^+(\tau') a_{+}^+(\tau'') a_{-}(\tau'') \} \rangle + g \int_0^{1/T} d\tau'' \langle T_{\tau} \{ a_{\alpha}(\tau) a_{\beta}^+(\tau') a_{-}^+(\tau'') a_{+}(\tau'') \} \rangle$$

Puisque la fonction de Green (I.6) est, dans notre cas

$$G^{II}(\tau''-\tau, \tau''-\tau, \tau'-\tau) = \langle T_{\tau} \{ a_{+}(\tau'') a_{-}^+(\tau'') a_{-}(\tau') a_{+}^+(\tau) \} \rangle$$

nous avons donc :

$$\left. \frac{\partial G_{+-}}{\partial g} \right|_{g=0} = - \left. \frac{\partial G_{--}}{\partial g} \right|_{g=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial G_{+-}(\tau-\tau';g)}{\partial g} \right|_{g=0} = - \int_0^{1/T} G^{II}(\tau-\tau'', \tau'-\tau'', 0) d\tau''$$

$$\left. \frac{\partial G_{+-}(\tau-\tau';g)}{\partial g} \right|_{g=0} = - \int_0^{1/T} G^{II}(\tau''-\tau', \tau''-\tau', \tau-\tau') d\tau''$$

En considérant les transformées de Fourier de ces équations on a finalement :

$$\left. \frac{\partial G_{+-}(\omega;g)}{\partial g} \right|_{g=0} = - T \sum_{\omega'} G^{II}(\omega, \omega') \quad (III.9)$$

$$\left. \frac{\partial G_{-+}(\omega;g)}{\partial g} \right|_{g=0} = - T \sum_{\omega'} G^{II}(\omega', \omega)$$

Nous avons ainsi trouvé une méthode pour engendrer la fonction de Green à deux particules (ou plutôt $T^2 \sum_{\omega\omega'} G^{II}(\omega, \omega')$), c'est-à-dire la fonction de corrélation (I.17), relative à H, à partir de la connaissance des fonctions de Green à une particule

relatives à l'Hamiltonien $H + H_g$.

Grâce à l'équation de Dyson (III.7), on a aussi :

$$\left. \frac{\partial G_{\alpha\beta}(\omega;g)}{\partial g} \right|_{g=0} = (1 - \delta_{\alpha\beta}) G_{\alpha\alpha}(\omega) G_{\beta\beta}(\omega) \left\{ 1 + \left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}(\omega;g)}{\partial g} \right|_{g=0} \right\}$$

Remarquons que $\Sigma(g)$ ne dépend de g qu'à travers la dépendance de $G(g)$. On peut alors écrire :

$$\left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}(\omega;g)}{\partial g} \right|_{g=0} = \sum_{\omega'} \left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}(\omega;g)}{\partial G_{\alpha\beta}(\omega';g)} \right|_{g=0} \left. \frac{\partial G_{\alpha\beta}(\omega';g)}{\partial g} \right|_{g=0}$$

où $\partial \Sigma / \partial G$ indique une dérivée fonctionnelle et où l'on a utilisé les relations suivantes (qui peuvent être vérifiées à partir du développement en diagrammes du paragraphe suivant) :

$$\left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}}{\partial G_{\beta\alpha}} \right|_{g=0} = \left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}}{\partial G_{\alpha\alpha}} \right|_{g=0} = \left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}}{\partial G_{\beta\beta}} \right|_{g=0} = 0$$

On obtient ainsi, en introduisant la quantité (symétrique dans les énergies) :

$$I(\omega, \omega') = - \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \Sigma_{\alpha\beta}(\omega;g)}{\partial G_{\alpha\beta}(\omega';g)} \right|_{g=0} \quad (\text{III.10})$$

l'équation :

$$- T \sum_{\omega'} G^{\text{II}}(\omega, \omega') = G_{++}(\omega) G_{--}(\omega) \left\{ 1 + T^2 \sum_{\omega''} I(\omega, \omega'') G^{\text{II}}(\omega'', \omega') \right\} \quad (\text{III.11a})$$

et son adjointe :

$$- T \sum_{\omega'} G^{\text{II}}(\omega', \omega) = \left\{ 1 + T^2 \sum_{\omega''} G^{\text{II}}(\omega', \omega'') I(\omega'', \omega') \right\} G_{++}(\omega) G_{--}(\omega) \quad (\text{III.11b})$$

On a donc l'équation (I.14) :

$$G^{\text{II}}(\omega, \omega') = - G_{++}(\omega) G_{--}(\omega) \left\{ \delta_{\omega, \omega'} - \gamma(\omega, \omega') G_{++}(\omega') G_{--}(\omega') \right\} \quad (\text{III.12})$$

où γ est lié à I par l'équation de Bethe-Salpeter :

$$\gamma(\omega, \omega') = I(\omega, \omega') - T \sum_{\omega''} I(\omega, \omega'') G_{++}(\omega'') G_{--}(\omega'') \gamma(\omega'', \omega') \quad (\text{III.13})$$

Evidemment γ est la fonction de vertex (réductible) tandis que I est la fonction de vertex irréductible dans le canal (particule, spin $+$)-(particule, spin $+$) {(particule, $+$)-(trou, $-$)}.
 (particule, spin $+$)-(trou, spin $-$) {(trou, $-$)-(particule, $-$)}.

Jusqu'à maintenant, il n'y a aucune approximation et les relations obtenues sont exactes : d'ailleurs les relations (III.9) ont un sens physique qui est évident si on considère :

$$H_g = g(a_+^+ a_- + a_-^+ a_+)$$

comme l'Hamiltonien d'interaction dû à un "champ magnétique transverse" pour les "particules" à spins $+$ et $-$.

La réponse du système ("susceptibilité transverse") doit bien être :

$$\frac{\partial}{\partial g} (\langle a_+^+ a_- \rangle + \langle a_-^+ a_+ \rangle) = T \sum_{\omega} \left\{ \frac{\partial G_{+-}(\omega; g)}{\partial g} + \frac{\partial G_{-+}(\omega; g)}{\partial g} \right\}$$

"l'aimantation" locale étant proportionnelle au gap Δ_d (voir chapitre V).

N'importe quelle recette pour obtenir la réponse du système et donc n'importe quelle approximation doit satisfaire les relations (III.9). Une approximation doit également être self-consistante dans le sens que $G = G\{Z(G)\}$, mais cette condition n'est pas suffisante.

4. LA REPRÉSENTATION DIAGRAMMATIQUE

Pour mieux pouvoir étudier les problèmes liés au calcul de la réponse approchée correspondant à une certaine approximation de la fonction de Green à une particule, il est utile d'introduire

en détail la représentation diagrammatique de la théorie des perturbations relative à l'Hamiltonien $H + H_g$.

Nous utilisons des notations semblables à celles introduites par Mattuck et Johansson au lieu de celles qui sont utilisées d'habitude pour la supraconductivité : les propagateurs sont représentés par des lignes avec deux flèches ($\rightarrow$ en correspondance d'un opérateur +, $\leftarrow$ en correspondance d'un opérateur -) comme le montre la figure 10, où l'on a reporté aussi les notations usuelles.

L'interaction Coulombienne {qui maintenant cause une attraction entre "particules +" et "particules -" : voir l'Hamiltonien (III.3)} sera représentée de la façon habituelle, ou bien avec un point au croisement de deux lignes électroniques. Pour chaque interaction on a conservation du nombre des particules et du "spin" (et donc des "flèches") : le seul vertex possible est celui représenté sur la figure 11. Le point au croisement de deux lignes électronique représente donc une interaction matricielle : en effet une représentation complètement matricielle permettrait de représenter de façon plus compacte les considérations de ce chapitre, mais on risquerait de perdre de vue des détails qui peuvent être intéressants.

La recette pour déduire les formules des diagrammes (dans l'espace w) est la même que celle donnée dans le chapitre I.

Du point de vue des diagrammes, toute approximation dans le calcul de G (et donc de Σ) consiste dans le choix, à chaque ordre en U , d'un certain ensemble de diagrammes squelettes parmi tous ceux que la théorie des perturbations donne. Ce choix est fait avec des critères plus ou moins physiques, mais, d'habitude, on s'intéresse aux approximations non perturbatrices, contenant des termes de tous ordres en U .

Une fois fait le choix des diagrammes squelettes qui donnent $G(g = 0)$ et donc $\Sigma(g = 0)$, il reste le problème de choisir les diagrammes qui donnent $\Sigma_{\alpha\beta}(g)$ ou plutôt l'ensemble $\Sigma_{\alpha\beta}^{(1)}(g)$ des diagrammes de $\Sigma_{\alpha\beta}(g)$ qui contiennent un seul propagateur

anormal. Ce propagateur anormal doit être un $G_{\alpha\beta}(g)$ (mêmes indices que $\Sigma^{(1)}$) : ceci peut être vue dans la figure 12 où l'on a reporté tous les diagrammes de $\Sigma_{+-}^{(1)}$ jusqu'au troisième ordre en U .

La relation (III.10) nous indique qu'en éliminant le propagateur anormal de chaque diagramme de $\Sigma_{+-}^{(1)}$ on obtient (à part le signe) les diagrammes qui donnent, dans l'approximation considérée, le vertex I irréductible dans le canal particule + - particule +. ("particule" +, "trou" -). Dans la figure 13 on a reporté le diagramme de I obtenu des diagrammes de la figure 12.

Les diagrammes qui représentent la réponse au champ H_g peuvent être obtenus en itérant les diagrammes relatifs à I dans le canal "particule" + "particule" - (voir équations III.12 et 13).

Le problème de choisir les diagrammes de $\Sigma_{\alpha\beta}(g)$ qui correspondent à la self-énergie approchée $\Sigma(g=0)$ n'a pas une solution diagrammatique évidente puisque, à cause du principe d'exclusion, tout diagramme de Σ_{++} est "interdit" pour Σ_{+-} et Σ_{-+} dans la représentation habituelle (interaction Coulombienne représentée par une ligne et non par un point). D'ailleurs il faut que les diagrammes de $\Sigma(\omega;g)$ correspondent aux mêmes fonctionnelles qui donnent $\Sigma(\omega)$ dans l'approximation choisie (De Dominicis, communication privée) : mais l'expression "mêmes fonctionnelles" veut dire aussi mêmes diagrammes dans la représentation où l'interaction est indiquée par un point (dorénavant nous dirons que ces diagrammes appartiennent à la même classe).

Pour plus de clarté, il est utile d'étudier un exemple concret : le cas le plus simple est certainement celui de l'approximation de Hartree-Fock. Dans le cas non dégénéré, on a :

$$\Sigma_{\sigma}(\omega) = UT \sum_{\omega'} G_{-\sigma}(\omega') = U \langle n_{-\sigma} \rangle$$

qui est représenté en diagrammes sur la figure 14.

Les diagrammes à considérer pour les différentes $\Sigma_{\alpha\beta}(\omega;g)$ sont reportés dans la figure 15. Explicitement :

$$\begin{aligned}
 -G_{++}(\tau) &\equiv \begin{array}{c} \xleftarrow{\tau} \xleftarrow{\quad} \xleftarrow{0} \end{array} \quad \left(\xleftarrow{\quad} \xleftarrow{\quad} \xleftarrow{\quad} \right) \\
 -G_{+-}(\tau) &\equiv \begin{array}{c} \xleftarrow{\tau} \xleftarrow{\quad} \triangleleft 0 \end{array} \quad \left(\xleftarrow{\quad} \xleftarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} \right) \\
 -G_{-+}(\tau) &\equiv \begin{array}{c} \triangleleft \tau \xleftarrow{\quad} \xleftarrow{0} \end{array} \quad \left(\xrightarrow{\quad} \xleftarrow{\quad} \xleftarrow{\quad} \right) \\
 -G_{--}(\tau) &\equiv \begin{array}{c} \triangleleft \tau \xleftarrow{\quad} \triangleleft 0 \end{array} \quad \left(\xrightarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} \right)
 \end{aligned}$$

Fig : 10

$$\begin{array}{c} \diagup \triangleleft \quad \triangleleft \diagdown \\ \diagdown \triangleleft \quad \triangleleft \diagup \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{\quad} \triangleleft \quad \triangleleft \xrightarrow{\quad} \\ \xrightarrow{\quad} \quad \quad \quad \xrightarrow{\quad} \end{array}$$

Fig : 11

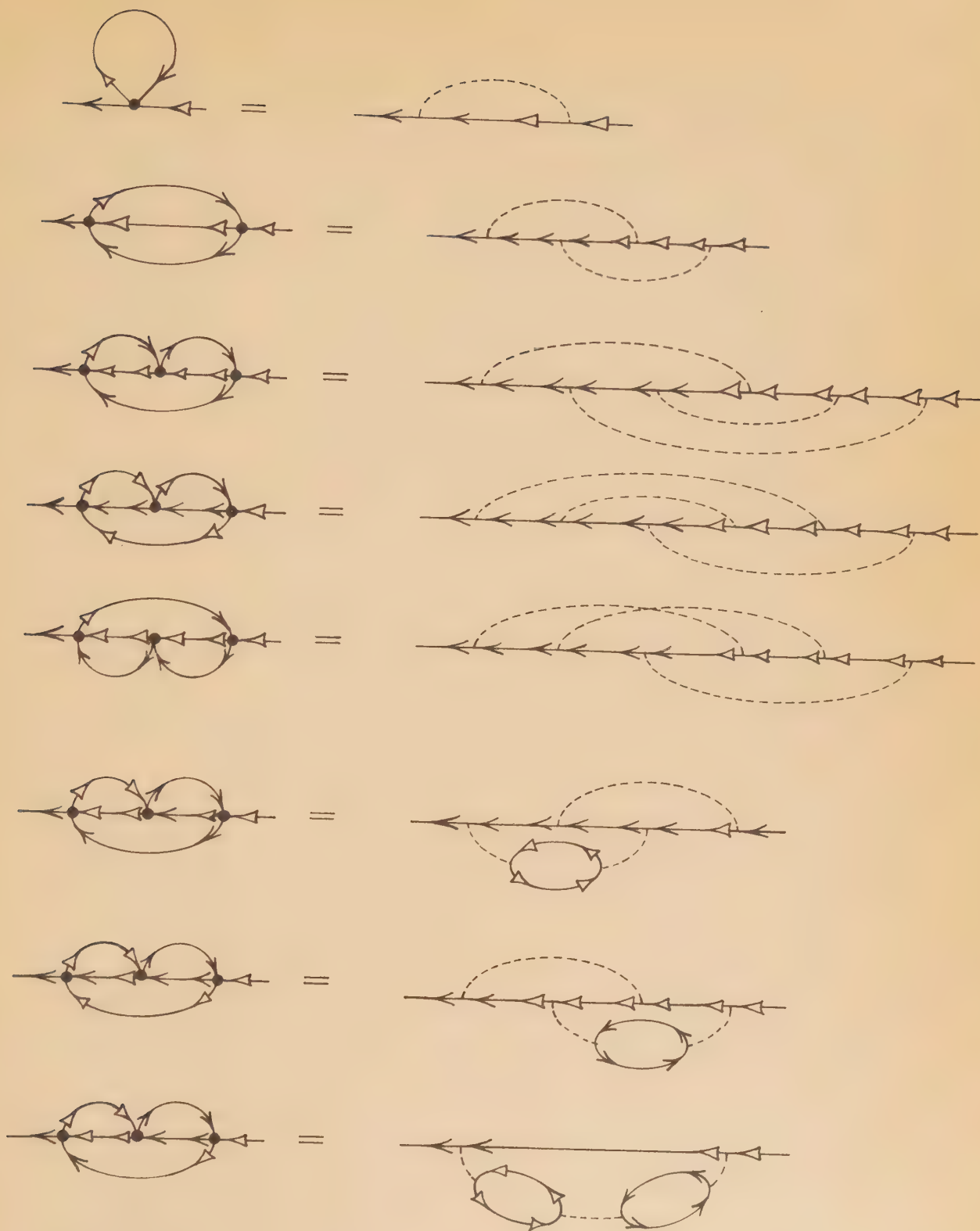


Fig : 12

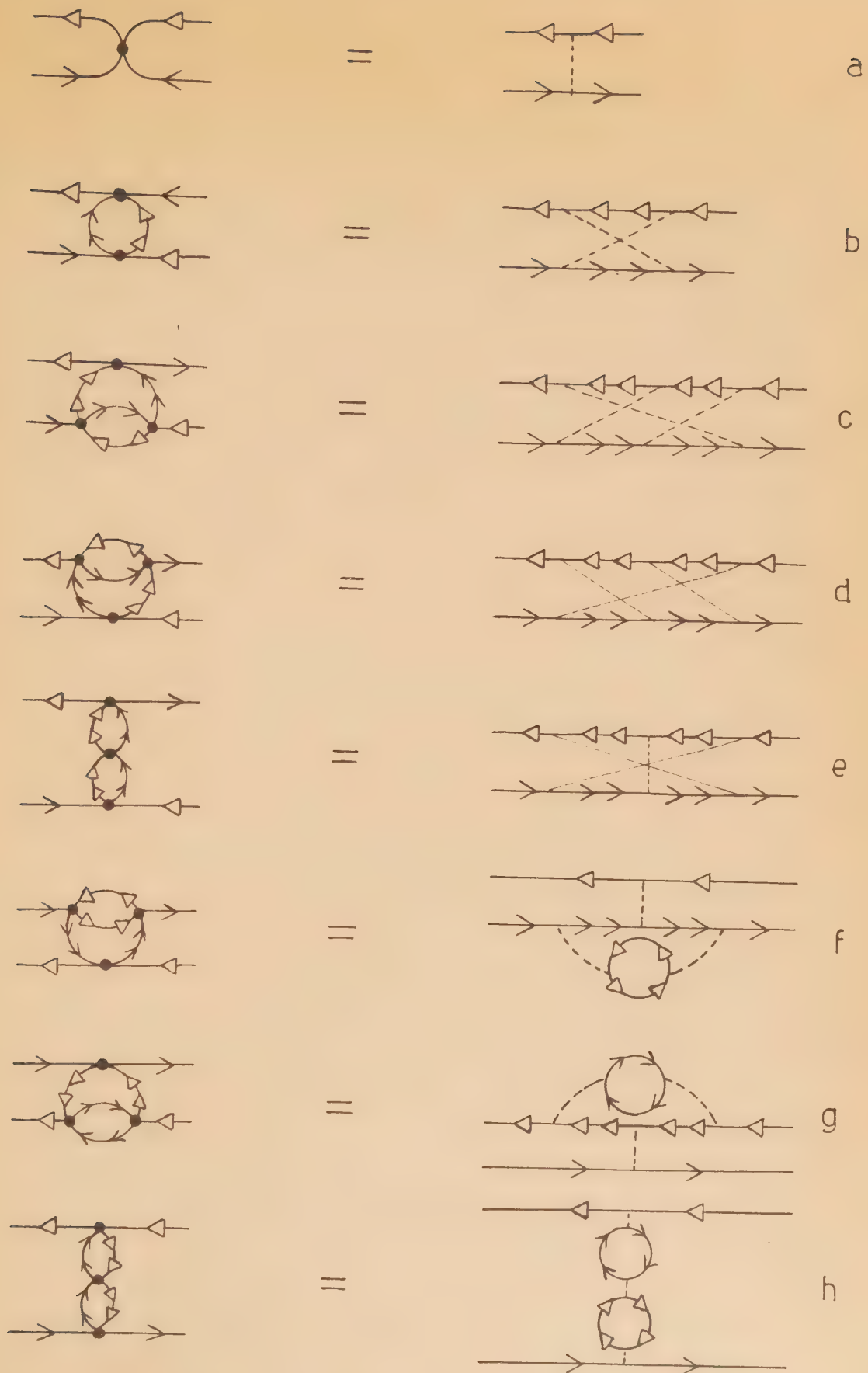


Fig: 13

$$-\Sigma_{\sigma}(\omega) = \omega, \sigma \left(\Sigma \right) = \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} = \text{Diagram 3}$$

Fig : 14

$$-\Sigma_{++}(\omega, g) = \omega \left(\Sigma \right) = \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} = \text{Diagram 3}$$

$$-\Sigma_{+-}(\omega, g) = \omega \left(\Sigma \right) = \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} = \text{Diagram 3}$$

$$-\Sigma_{-+}(\omega, g) = \omega \left(\Sigma \right) = \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} = \text{Diagram 3}$$

$$-\Sigma_{--}(\omega, g) = \omega \left(\Sigma \right) = \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} = \text{Diagram 3}$$

Fig : 15

$$\Sigma_{++}(\omega;g) = - UT \sum_{\omega'} G_{--}(\omega';g) = - U \langle n_{--} \rangle$$

$$\Sigma_{+-}(\omega;g) = UT \sum_{\omega'} G_{+-}(\omega';g)$$

$$\Sigma_{-+}(\omega;g) = UT \sum_{\omega'} G_{-+}(\omega';g)$$

$$\Sigma_{--}(\omega;g) = - UT \sum_{\omega'} G_{++}(\omega';g) = - U \langle n_{++} \rangle$$

Dans le cas non magnétique et pour $g \rightarrow 0$, on a :

$$\langle n \rangle \equiv \langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle$$

$$\langle n_{+} \rangle = 1 - \langle n_{-} \rangle$$

et donc, comme dans les relations (III.8) :

$$\Sigma_{++} = \Sigma - U$$

$$\Sigma_{--} = - \Sigma$$

Cette approximation sera considérée à nouveau plus en détail dans le paragraphe 5.

Il faut remarquer, comme nous le verrons par la suite, que certaines approximations ne considèrent pas tous les diagrammes d'une même classe : ceci impose de choisir seulement quelques diagrammes parmi ceux qui représentent $\Sigma_{+-}^{(1)}(\omega;g)$ dans la classe considérée.

La suite des opérations à faire est donc la suivante :

a) On considère les diagrammes de $\Sigma(\omega)$.

b) On cherche la classe à laquelle ces diagrammes appartiennent (qui peut contenir aussi d'autres diagrammes).

c) On considère les diagrammes de $\Sigma_{+-}(\omega;g)$ de cette classe.

d) Parmi eux on considère seulement ceux qui contiennent les mêmes séries de diagrammes que $\Sigma(\omega)$ ou qui, pour des raisons physiques, semblent leur correspondre.

$$G_{\sigma}(\omega) = \{i\omega - \varepsilon + i\Gamma\omega/|\omega|\}^{-1}$$

où :

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \langle n_d \rangle U$$

on trouve que :

$$t(0) = -U_{\text{eff}} = \frac{-U}{1 + \frac{1}{\pi\varepsilon} \text{Arctg} \frac{\varepsilon}{\Gamma}} \quad (\text{III.14})$$

Dans la figure 16 on a reporté U_{eff}/U pour $U = \Gamma$ et $U = 5\Gamma$ en fonction du nombre d'électrons d pour direction de spin n_d (on néglige le fait que pour $U = 5\Gamma$ l'approximation de HF prévoit, au moins pour $n_d \sim 5$ un état magnétique !).

b) L'approximation de Schrieffer et Mattis

Schrieffer et Mattis (1965) ont étudié l'Hamiltonien d'Anderson en utilisant une approximation qui n'est valable qu'à la limite des faibles densités d'états d au niveau de Fermi $\{\langle n_d \rangle \lesssim 0,3$ ou $\langle n_d \rangle \gtrsim 0,7$ selon ces auteurs} et qui permet de tenir compte de l'effet des corrélations.

La self-énergie qu'ils considèrent est :

$$\Sigma_{\uparrow}(\omega) = -T \sum_{\nu} t(\nu) G_{\downarrow}(-\omega+\nu)$$

où :

$$t(\nu) = -U - U \sum_{\omega} G_{\uparrow}(\omega) G_{\downarrow}(-\omega+\nu) t(\nu) \quad (\text{III.15})$$

Les diagrammes qui correspondent à cette expression sont représentés sur la figure 17.

A cette self-énergie on peut faire correspondre la fonction $\Sigma_{++}(\omega;g)$:

$$\Sigma_{++}(\omega;g) = -T \sum_{\nu} t(\nu) G_{--}(\omega+\nu;g)$$

où

$$t_{+-}(v) = U + TU \sum_{\omega} G_{++}(\omega) G_{--}(\omega+v) t_{+-}(v) = - t(v)$$

où $t(v)$ est donné par la (III.15). Ces expressions sont représentées diagrammatiquement sur la figure 18.

Les diagrammes de $\Sigma_{+-}^{(1)}$ correspondants sont reportés sur la figure 19.

Dans la même classe (mêmes fonctionnelles) on a aussi des diagrammes du type de ceux représentés dans la figure 20, mais ces diagrammes contiennent des "interactions écrantées" (lignes avec des boucles électroniques) qui ont été ignorées dans la self-énergie et, donc, ils ne seront pas retenus. Il faut d'ailleurs remarquer que ces diagrammes sont à associer avec des diagrammes pour $\Sigma(\omega)$ ou $\Sigma_{++}(\omega, g)$ qui n'apparaissent pas dans la self-énergie de Schrieffer et Mattis (voir par exemple le diagramme de la figure 21).

En termes de la matrice t on a donc :

$$\Sigma_{+-}^{(1)}(\omega; g) = UT \sum_{\omega'} \left[1 + T \sum_{\omega''} G_{++}(\omega + \omega' - \omega''; g) G_{--}(\omega''; g) \times \right. \\ \left. \times \{t_{+-}(\omega - \omega'') + t_{+-}(\omega' - \omega'') - U\} \right] G_{+-}(\omega'; g)$$

le dernier terme éliminant un diagramme qui, autrement, serait calculé deux fois.

Le vertex irréductible est alors :

$$I(\omega, \omega') = - U - UT \sum_{\omega''} G_{++}(\omega + \omega' - \omega'') G_{--}(\omega'') \times \\ \times \{t_{+-}(\omega - \omega'') + t_{+-}(\omega' - \omega'') - U\} \quad (\text{III.16})$$

Les diagrammes représentants - I sont reportés sur la figure 22.

L'équation (III.16) devrait être résolue en même temps que l'équation de self-consistance du propagateur :

$$\{G(\omega)\}^{-1} = \{G^0(\omega)\}^{-1} + \sum_v t(v) G(-\omega+v)$$

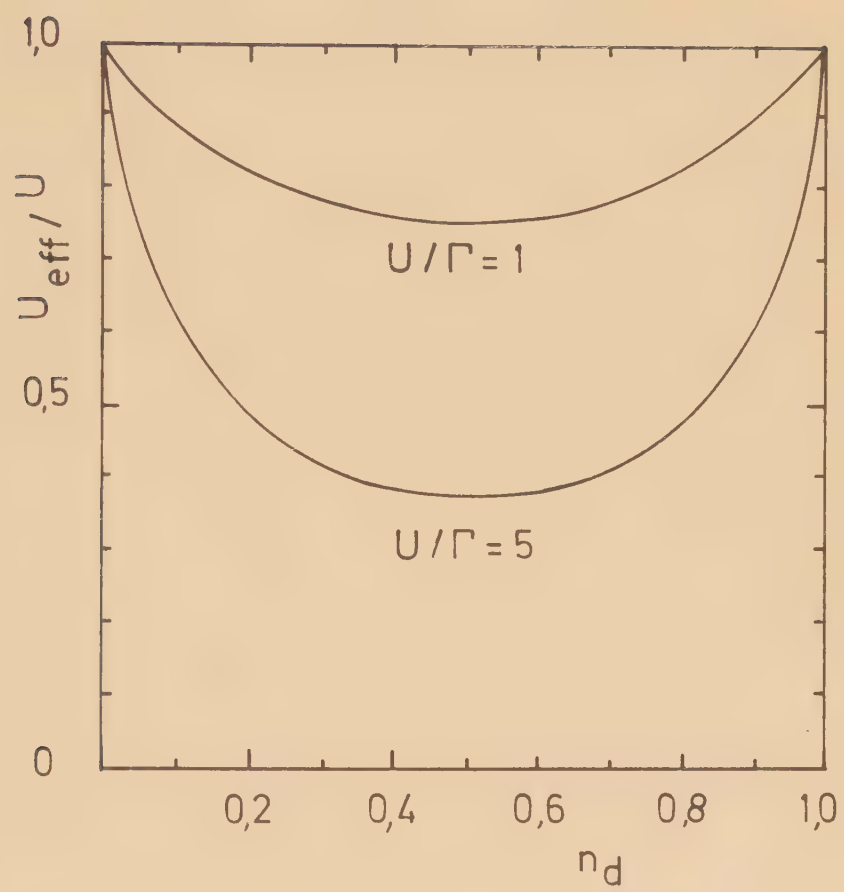


Fig : 16



Fig : 17



Fig : 18

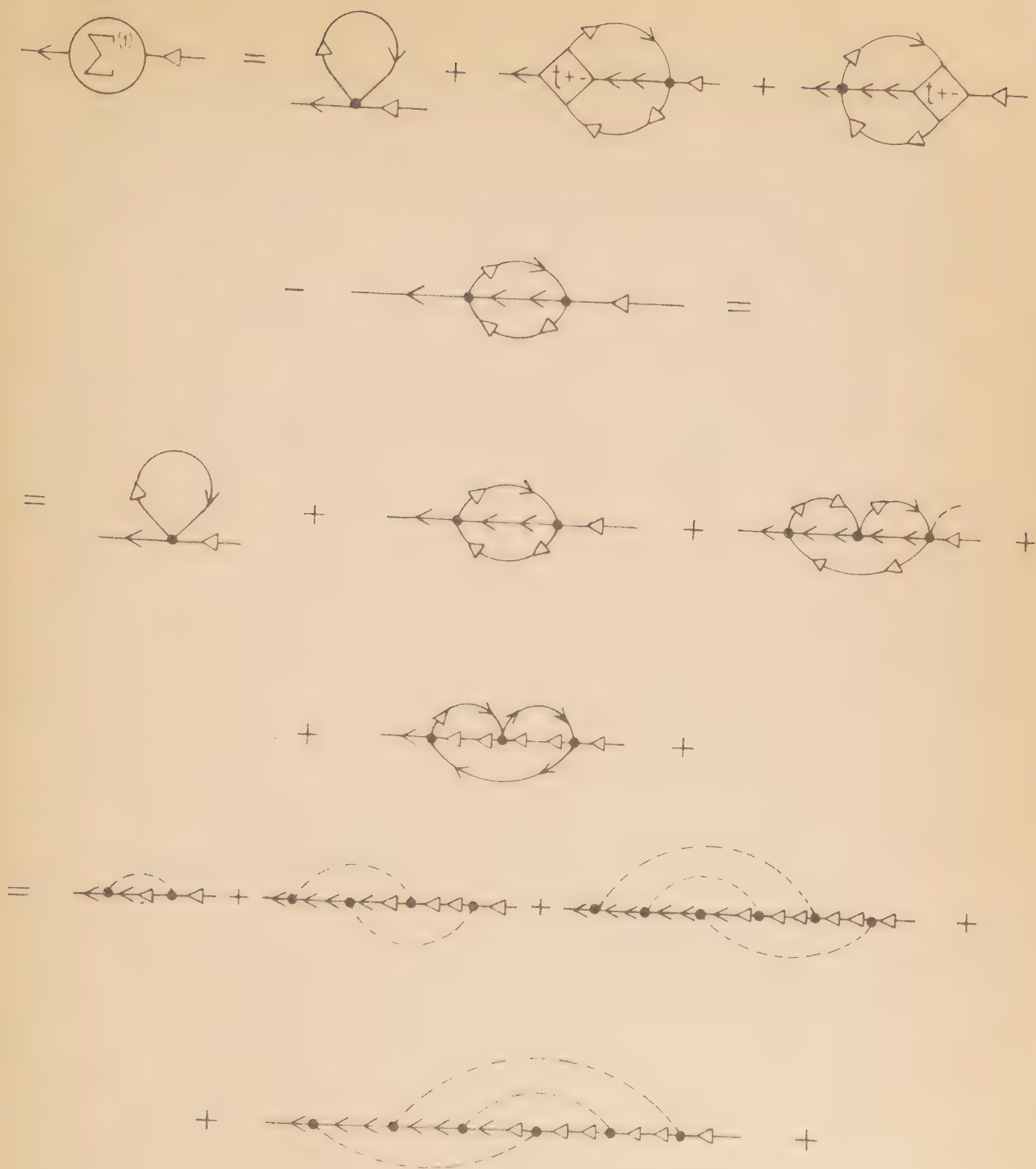


Fig 19



Fig 20

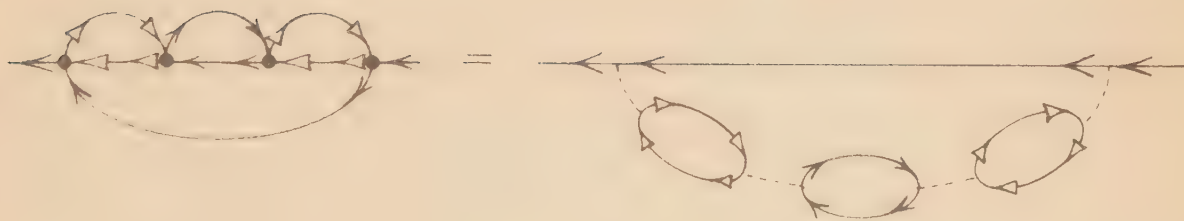


Fig 21

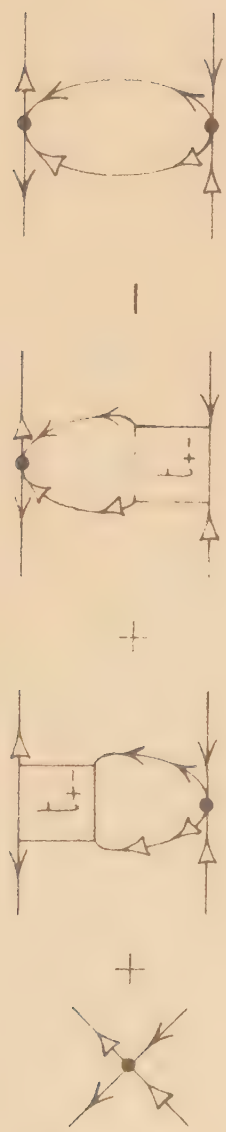


Fig · 22

Ceci ne semble pas possible sauf si l'on utilise la même approximation que Schrieffer et Mattis, c'est-à-dire :

a) La fonction de Green est approchée par :

$$G(\omega) = \{i\omega - \varepsilon + i\Gamma |\omega|\}^{-1}$$

où ε doit être traité comme un paramètre. A propos de cette approximation voir le paragraphe II.5, cas b.

b) $t(v)$ est remplacée par sa valeur au niveau de Fermi $t(0)$.

On a alors :

$$I(\omega, \omega') \sim I(\omega + \omega') = -U - U\chi_0(\omega + \omega')\{2t_{+-}(0) - U\}$$

où :

$$\chi_0(v) = T \sum_{\omega} G_{++}(\omega) G_{--}(-\omega + v) \quad (\text{III.17})$$

A la limite $T \ll \Gamma$ (ce qui est toujours le cas) on a :

$$t_{+-}(0) \equiv -t(0) = U_{\text{eff}} = \frac{+U}{1 + \frac{U}{\pi\varepsilon} \text{Arctg} \frac{\varepsilon}{\Gamma}}$$

$$\chi_0(v) = \frac{\Gamma}{\pi|v|(2\Gamma + |v|)} \ln \frac{(\Gamma + |v|)^2 + \varepsilon^2}{\Gamma^2 + \varepsilon^2} \approx g_d(0) \frac{2\Gamma}{2\Gamma + |v|}$$

Dans la figure 23 nous avons reporté les valeurs de

$$-I(0)/U = 1 + g_d(0)(2U_{\text{eff}} - U)$$

en fonction du nombre d'électrons (ou trous) localisés, pour $U = \Gamma, 5\Gamma, 10\Gamma$. En outre, pour $U \ll \Gamma$ on a :

$$-I(0)/U \approx 1 + g_d(0) U$$

Remarquons que pour

$$(U - 2U_{\text{eff}})g_d(0) > 1$$

on obtient des valeurs négatives de $-I(0)/U$. Ceci est dû à la présence des diagrammes avec une double interaction dans le canal (particule, +) (particule, -). Mais ceci se passe dans une région où est certainement $Ug_d(0) > 1$: dans cette région l'approximation de Schrieffer et Mattis n'est pas sensée être valable (voir paragraphes I.2 et II.5,n).

La relation (III.13) donne alors :

$$\gamma(\omega, \omega') \approx I(\omega + \omega') - T \sum_v I(v) G_{++}(\omega + v) G_{--}(\omega + v) \gamma(\omega + v, \omega')$$

Cette équation ne peut pas être facilement résolue de façon exacte. Il est tout de même évident que $\gamma(\omega, \omega')$ dépend assez peu de l'énergie et est comprise entre $-U_{\text{eff}}$ et :

$$\frac{I(0)}{1 - \frac{I(0)}{\pi \epsilon} \text{Arctg} \frac{\epsilon}{\Gamma}} \quad (\text{III.18})$$

qui, dans la région de validité de cette approximation, ne diffère pas beaucoup de U_{eff} : ces deux quantités sont comparées dans la figure 23 en fonction de n (ou $1-n$) pour $U = \Gamma, 5\Gamma, 10\Gamma$. La ligne continue indique U_{eff} , celle discontinue l'expression (III.18).

En conclusion, si l'on prend dans la self-énergie les diagrammes en échelle (Schrieffer et Mattis), le vertex réductible γ est voisin de U_{eff} , ce qui montre que l'effet des corrélations, au delà de l'approximation de Hartree-Fock, est faible pour le problème de la supraconductivité.

c) L'approximation de Sohl

Plusieurs auteurs ont essayé d'étudier le problème des fluctuations de spin localisées à partir de l'Hamiltonien

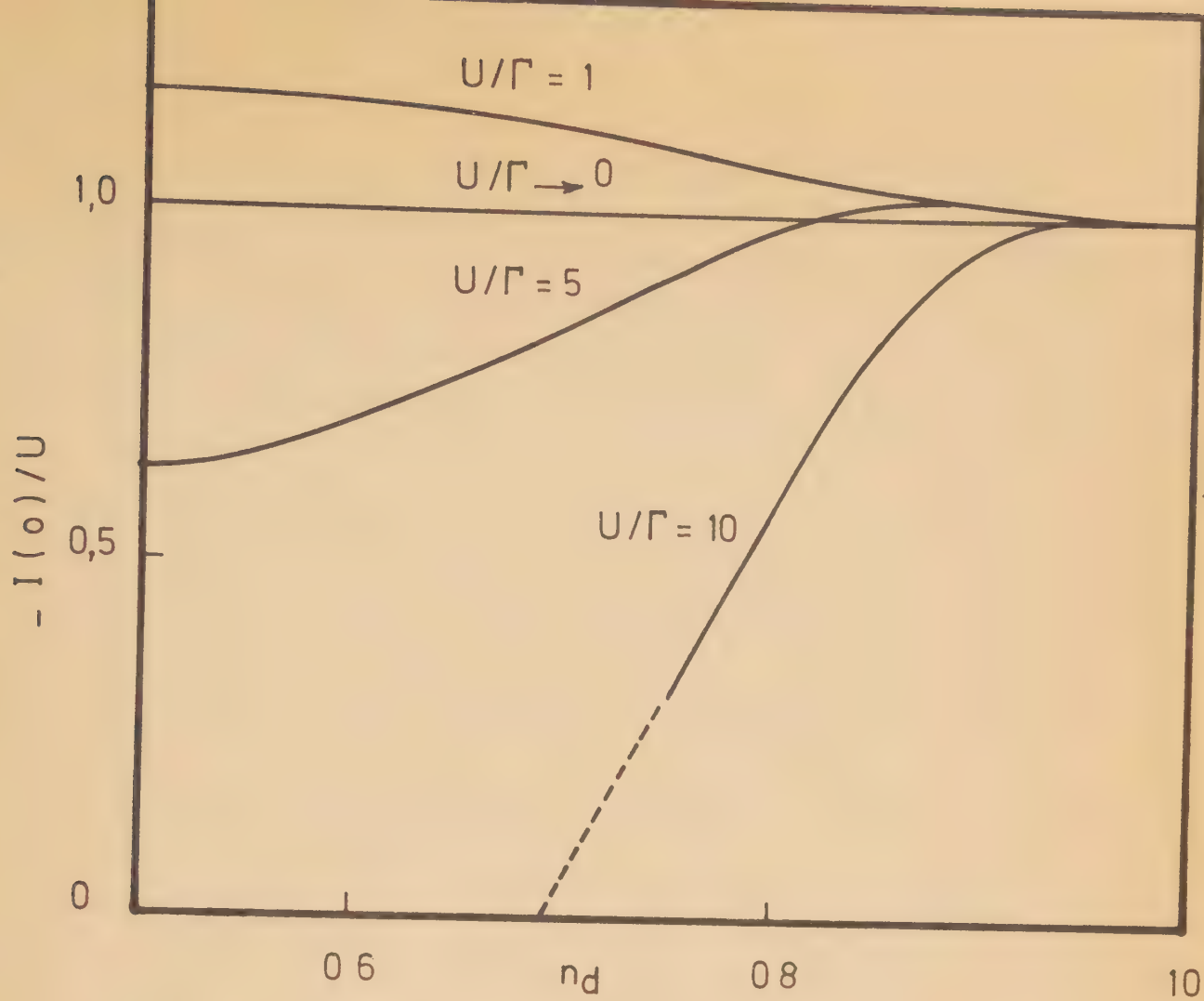


Fig:23c

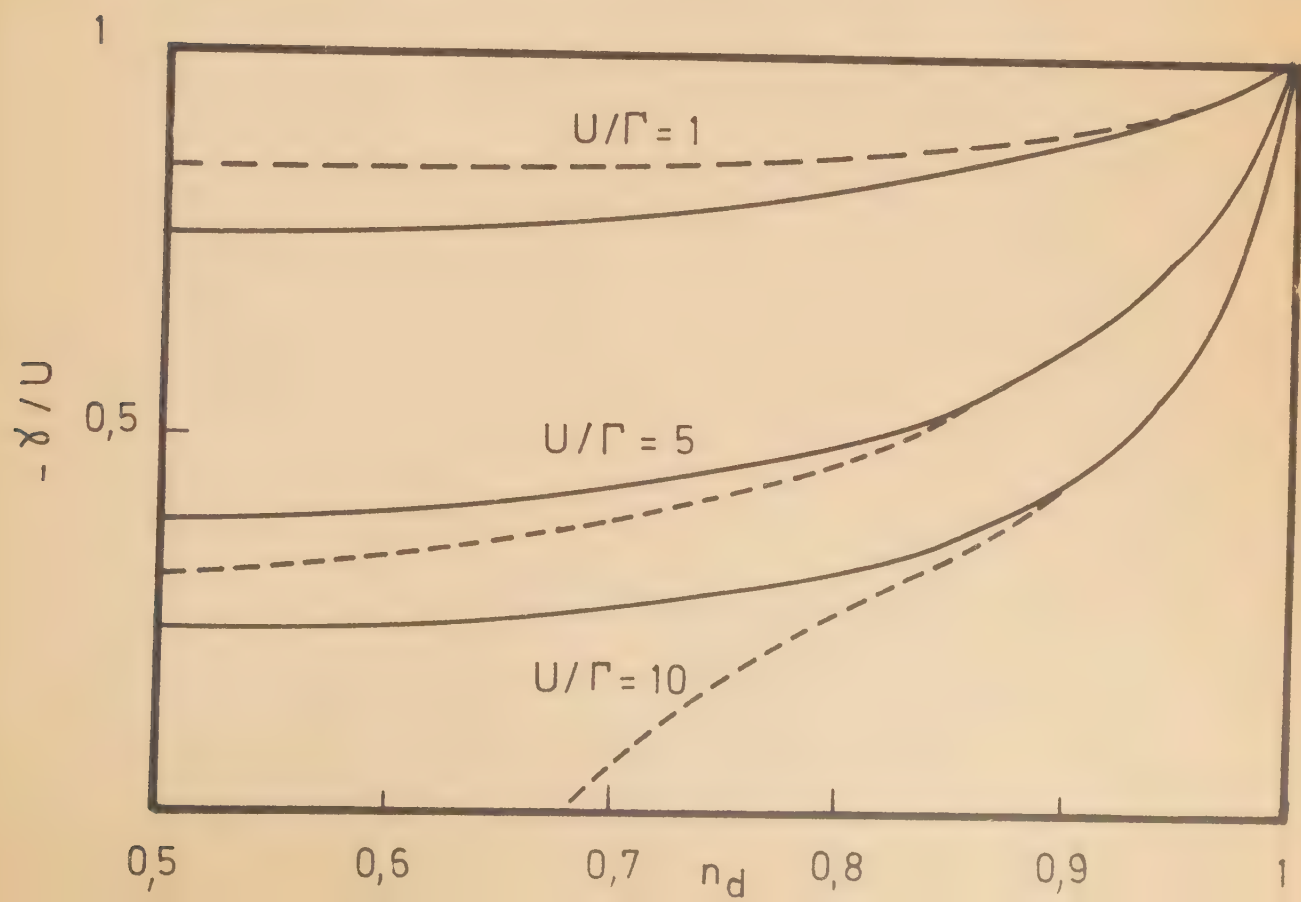


Fig:23b

d'Anderson (Suhl, 1967 ; Levine et Suhl, 1967 ; Levine et al., 1968 ; Rivier et al., 1969) ou de celui de Wolff (1961) (Lederer et Mills, 1967, 1968 a et b ; Engelsberg et al., 1968) en gardant les diagrammes de la self-énergie qui décrivent la diffusion multiple d'un électron et d'un trou.

La self-énergie correspondante est représentée dans la figure 24.

Ceci donne :

$$\Sigma_{++}(\omega;g) = -T \sum_v \{ \tilde{t}(v) G_{--}(-\omega+v) - \tilde{U}_{++}(v) G_{++}(\omega+v) \} +$$

$$+ T^2 U^2 \sum_{v\omega'} G_{--}(\omega') G_{--}(\omega'+v) G_{++}(\omega+v)$$

où :

$$\tilde{t}(v) = U + UT \sum_{\omega} G_{++}(\omega) G_{--}(-\omega+v) \tilde{t}(v)$$

$$\tilde{U}_{++}(v) = -U^2 T \sum_{\omega} G_{--}(\omega) G_{--}(\omega+v) - UT \sum_{\omega} G_{--}(\omega) G_{--}(\omega+v) \tilde{U}_{-+}(v)$$

$$\tilde{U}_{-+}(v) = -UT \sum_{\omega} G_{++}(\omega) G_{++}(\omega+v) \tilde{U}_{++}(v)$$

Ces quantités sont représentées en diagrammes dans la figure 25.

Remarquons d'abord qu'à cause des (III.8) dans le cas non magnétique on a simplement :

$$\tilde{t}(v) = U + U\chi_0(v) \tilde{t}(v)$$

$$\tilde{U}_{++}(v) = +U^2 \chi_0(v) + U\chi_0(v) \tilde{U}_{-+}(v)$$

$$\tilde{U}_{-+}(v) = U\chi_0(v) \tilde{U}_{++}(v)$$

où $\chi_0(v)$ est donné par (III.17). On a alors :

$$\tilde{t}(v) = \frac{U}{1 - U\chi_0(v)} = \frac{U + U^2 \chi_0(v)}{1 - U^2 \chi_0^2(v)}$$

$$\tilde{U}_{++}(v) = \frac{U^2 \chi_o(v)}{1 - U^2 \chi_o^2(v)}$$

$$U_{-+}(\) = \frac{U^3 \chi_o^2(v)}{1 - U^2 \chi_o^2(v)}$$

et donc :

$$\tilde{U}_{++}(v) + \tilde{U}_{--}(v) = \frac{U^2 \chi_o(v)}{1 - U \chi_o(v)} = \tilde{t}(v) - U$$

La figure 26 représente les diagrammes relatifs à $\Sigma_{+-}^{(1)}$; $\tilde{U}_{--}$ est défini de façon analogue à $\tilde{U}_{++}$ et $\tilde{U}_{-+} = \tilde{U}_{+-}$. Comme dans le cas précédent on n'a pas retenu des diagrammes qui contiennent des termes négligés dans la self-énergie de départ. On a donc :

$$\begin{aligned} \Sigma_{+-}^{(1)}(\omega) = & T \sum_{\omega'} \left[\tilde{t}(\omega+\omega') + \tilde{U}_{+-}(\omega-\omega') + \right. \\ & + UT \sum_v \{ \tilde{U}_{++}(v) G_{++}(\omega+v) G_{++}(\omega'+v) + \\ & + \tilde{U}_{--}(v) G_{--}(\omega+v) G_{--}(\omega'+v) + \tilde{U}_{+-}(v) G_{++}(\omega+v) G_{--}(\omega'-v) + \\ & \left. + \tilde{U}_{+-}(v) G_{++}(\omega'-v) G_{--}(\omega+v) \} \right] G_{+-}(\omega') \end{aligned}$$

Le vertex irréductible est alors, grâce à (III.10) :

$$\begin{aligned} I(\omega, \omega') = & - \tilde{t}(\omega+\omega') - \tilde{U}_{+-}(\omega-\omega') + \\ & - UT \sum_v \{ \tilde{U}_{++}(v) G_{++}(\omega+v) G_{++}(\omega'+v) + \\ & + \tilde{U}_{--}(v) G_{--}(\omega+v) G_{--}(\omega'+v) + \\ & + \tilde{U}_{+-}(v) G_{++}(\omega'-v) G_{--}(\omega+v) \\ & + \tilde{U}_{+-}(v) G_{++}(\omega'-v) G_{--}(\omega+v) \} \end{aligned} \quad (III.19)$$

$$\begin{aligned}
& \leftarrow \left(\Sigma \right) \leftarrow = \left(\text{tadpole with } \tilde{t} \right) + \left(\text{self-energy with } \tilde{U}_{++} \right) - \left(\text{self-energy with } \tilde{U}_{--} \right) \\
& \left(\text{box with } \tilde{t} \right) = \left(\text{cross} \right) + \left(\text{box with } \tilde{t} \right) = \\
& = \left(\text{cross} \right) + \left(\text{box with } \tilde{t} \right) + \left(\text{box with } \tilde{t} \right) + \dots \\
& \left(\text{self-energy with } \tilde{U}_{++} \right) = \left(\text{box with } \tilde{t} \right) - \left(\text{box with } \tilde{U}_{-+} \right) = \\
& = \left(\text{box with } \tilde{t} \right) + \left(\text{box with } \tilde{t} \right) + \dots \\
& \left(\text{self-energy with } \tilde{U}_{-+} \right) = \left(\text{box with } \tilde{U}_{++} \right) = \\
& = \left(\text{box with } \tilde{t} \right) + \left(\text{box with } \tilde{t} \right) + \dots
\end{aligned}$$

Fig : 25

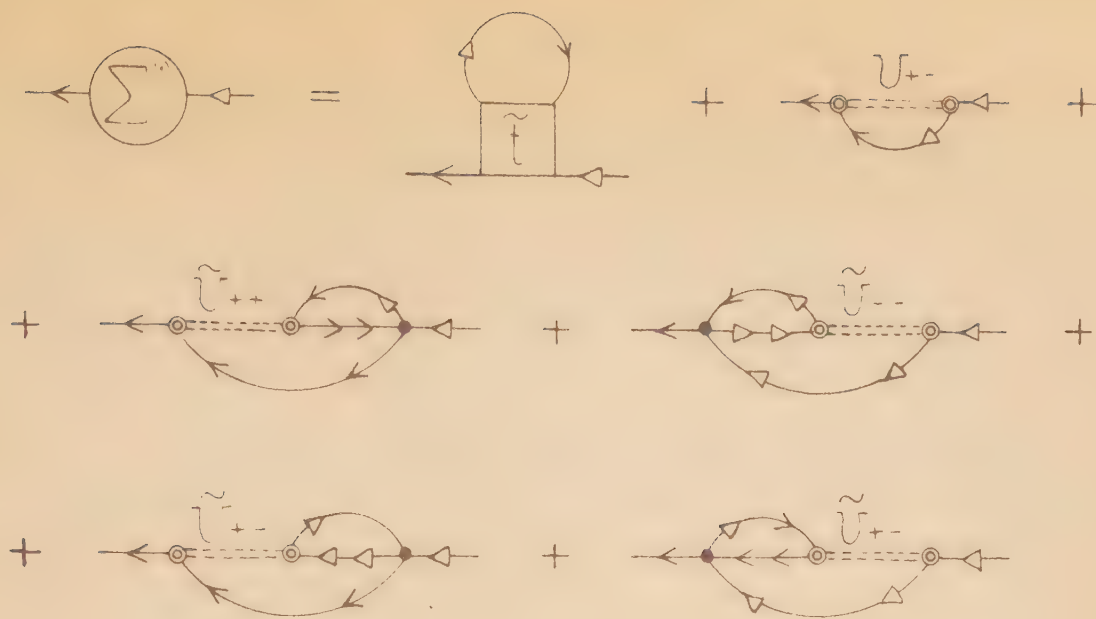


Fig : 26

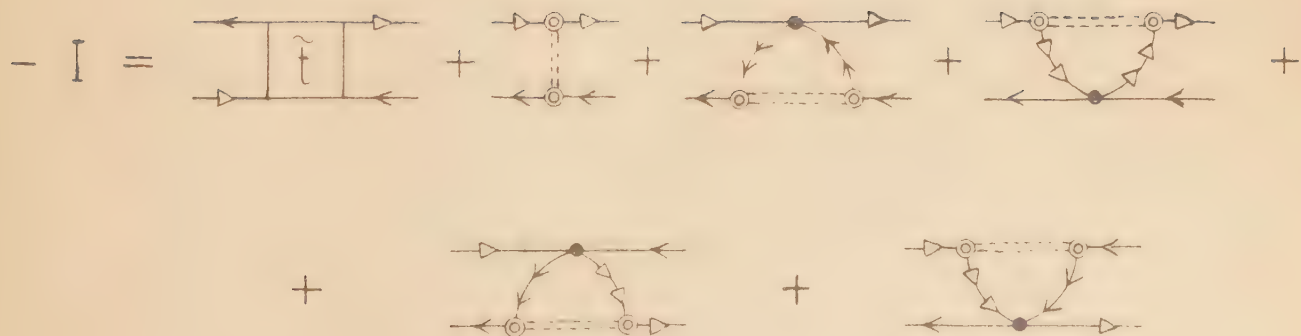


Fig : 27

L'équation (III.19) est représentée en diagrammes dans la figure 27.

Comme toujours, la relation (III.19) doit être résolue en même temps que l'équation de self-consistance de la fonction de Green à une particule : mais ceci est un problème bien difficile (Hamann, 1969).

Nous nous bornons alors, dans cette thèse, au cas fortement non magnétique où l'on peut supposer (voir paragraphes II.5,b et III.5,b) que la fonction de Green à une particule est encore bien approchée par :

$$G(\omega) = (i\omega - \epsilon + i\Gamma |\omega|)^{-1}$$

où ϵ doit être traité comme un paramètre : $\chi_0(v)$ est alors donné par la relation (III.17).

En l'absence d'une solution exacte de (III.19) nous pouvons retenir les seuls termes dominants. Remarquons que dans le cas considéré on a sûrement $U\chi_0(v) \ll 1$ et donc :

$$\hat{t}(v) \sim U + U^2 \chi_0(v) + O(U^3 \chi_0^2)$$

$$\hat{U}_{++}(v) \sim U^2 \chi_0(v) + O(U^3 \chi_0^2)$$

$$\hat{U}_{+-}(v) \sim O(U^3 \chi_0^2)$$

Le troisième et quatrième terme de (III.19) sont au maximum de l'ordre de :

$$U \hat{U}_{++}(0) \chi_0(\omega - \omega') = U^3 g_d(0) \chi_0(\omega - \omega')$$

les deux derniers de l'ordre de :

$$U \hat{U}_{+-}(0) \chi_0(\omega + \omega') = U^4 g_d^2(0) \chi_0(\omega + \omega')$$

Nous pouvons donc retenir seulement le premier terme et avoir :

$$I(\omega, \omega') \approx I(\omega + \omega') = - \tilde{\gamma}(\omega + \omega') \sim - U \{ 1 + U \chi_0(\omega + \omega') \}$$

Dans la figure 28a, on a reporté $- I(0)/U$ pour $U = \Gamma$ en fonction de n_d .

Comme dans le paragraphe précédent γ dépend assez peu de l'énergie et est compris entre $- U_{\text{eff}}$ (ligne continue dans la figure 28b) et :

$$\frac{I(0)}{1 - \frac{I(0)}{\pi \epsilon} \operatorname{Arctg} \frac{\epsilon}{\Gamma}}$$

Cette expression, par la ligne discontinue de la figure 28b en fonction de n_d pour $U = \Gamma$.

Evidemment ce résultat ne peut pas être étendu au cas où les fluctuations de spin sont importantes, au moins avec ces approximations. Cette extension, qui n'est pas dans le but de cette thèse, sera présentée ailleurs.

En conclusion, l'influence des fluctuations de spin est peu importante quand l'impureté est loin de la condition magnétique de Hartree-Fock. Cependant la figure 28b montre bien que les fluctuations de spin augmentent l'effet de l'interaction Coulombienne et donnent un vertex réductible γ supérieur à U_{eff} en particulier pour $n_d \approx 0,5$. Ceci est à relier aux expériences : dans le cas AlMn par exemple (voir chapitre V) la réduction de T_c est nettement plus importante que ce que donnerait l'approximation de Hartree Fock.

6. EXTENSION AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES À CELLE CRITIQUE

Il n'est pas dans le but de cette thèse d'étudier l'état condensé. Nous voulons seulement remarquer une conséquence logique de ce chapitre : si l'on veut étudier l'état condensé dans

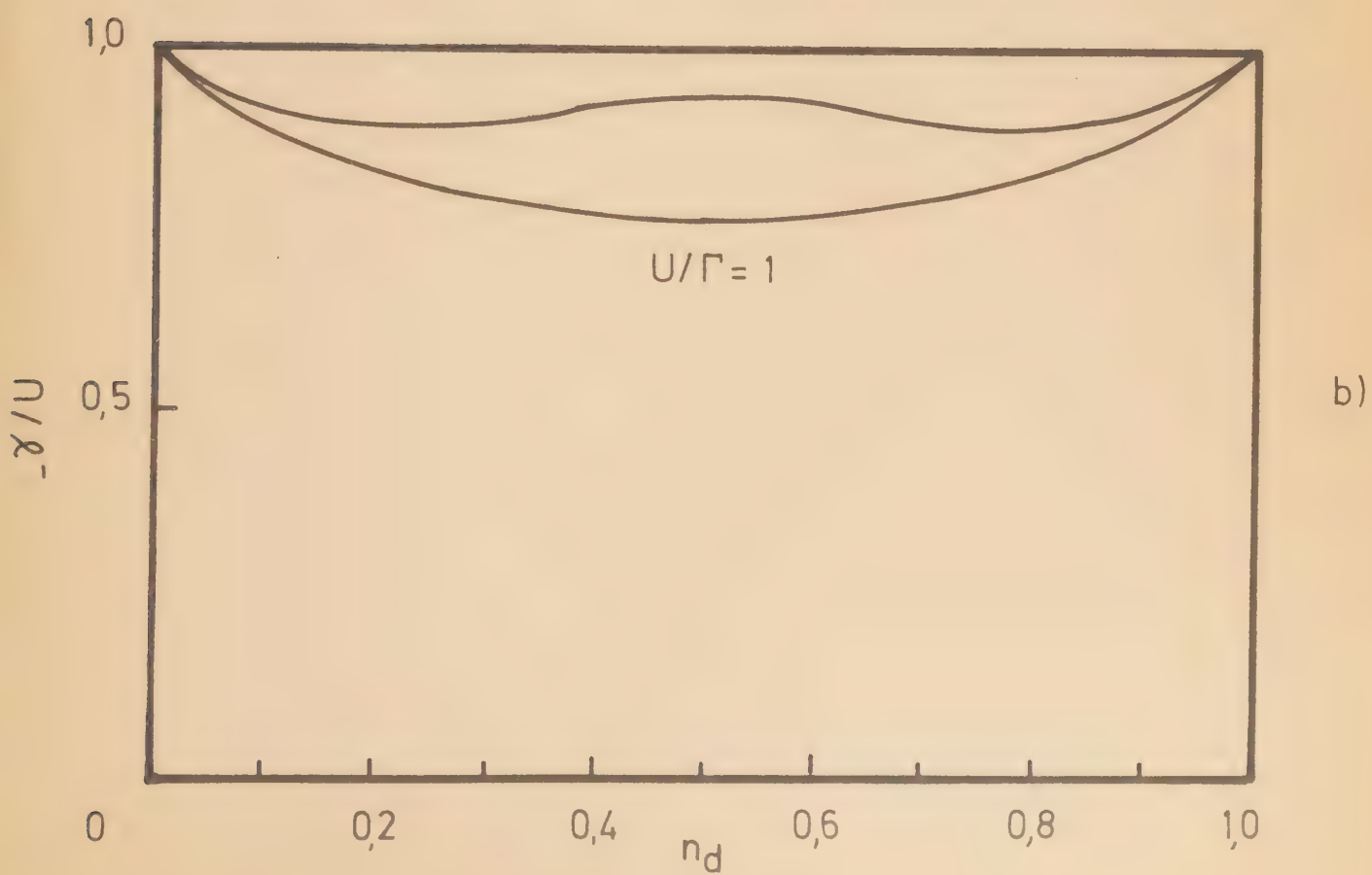
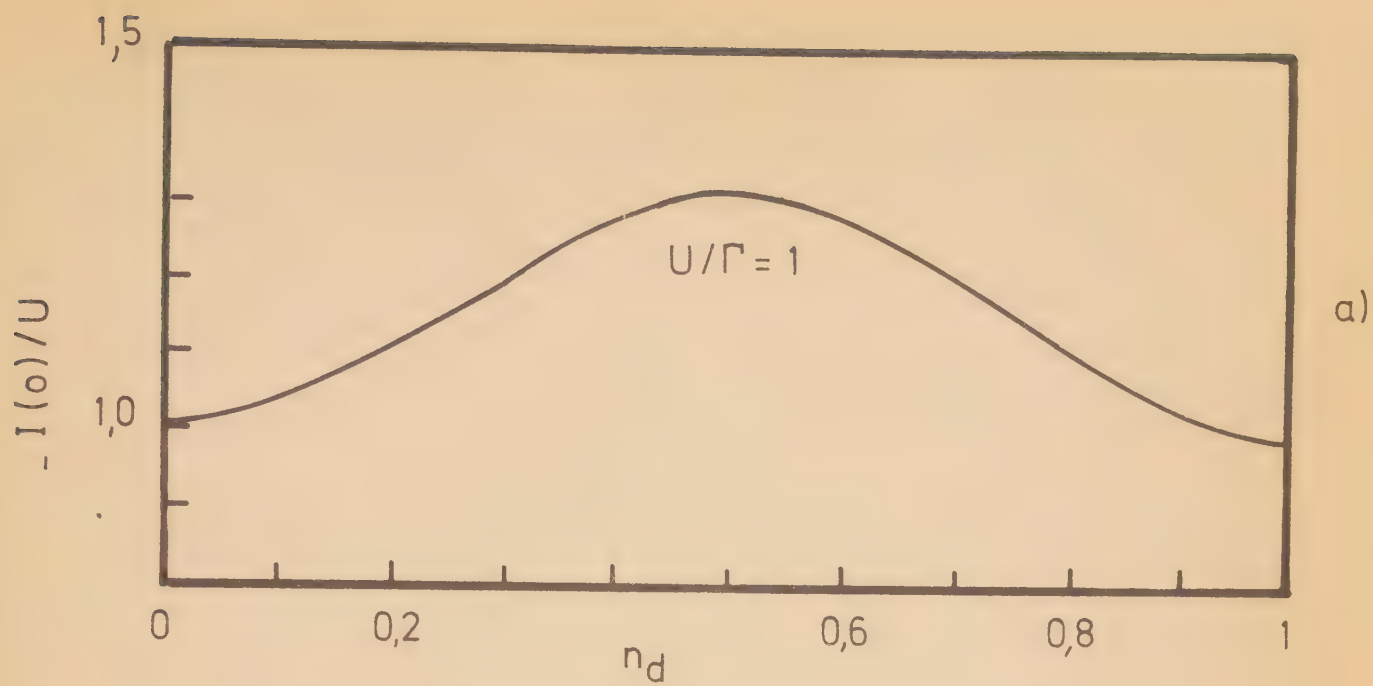


Fig: 28

la même approximation que l'état normal il faut considérer les diagrammes de $\Sigma_{\alpha\beta}(\omega;g)$ (et non plus de $\Sigma^{(1)}$ seulement) qui ont la même forme que les diagrammes qui représentent $\Sigma(\omega)$ dans la représentation où l'interaction est indiquée par un point.

Plus simplement on peut considérer les diagrammes de $\Sigma(\omega)$ dans lesquels à chaque ligne on substitue un "propagateur matriciel", dans le sens de Nambu (1960) et à chaque "point" représentant une interaction, une "interaction matricielle" qui empêche de violer le principe d'exclusion.

Pour d'autres détails sur ce point il est utile de consulter l'article plusieurs fois cité de Mattuck et Johansson (1966).

Pour conclure nous voulons remarquer que cette méthode pour le cas de l'approximation de HF donne les méthodes de Gor'kov (1958) ou de Nambu relatives aux alliages étudiés dans cette thèse (voir chapitre IV) : ces méthodes ont été utilisées par plusieurs auteurs (Ratto et Blandin, 1967 ; Nagashima et Soda, 1966b ; Zuckermann et Singh, 1967 ; Kawamura et Kuroda, 1968) pour calculer la température critique ou pour étudier les propriétés de l'état condensé (Takanaka et Nagashima, 1967 ; Kiwi et Zuckermann, 1967 ; Kiser, 1968).

o o
o

C H A P I T R E IV

AUTRES METHODES DE CALCUL DE LA TEMPERATURE CRITIQUE

1. LA METHODE DE BOGOLUBOV-DE GENNES

En généralisant la méthode de Bogolubov (1958) on peut montrer (Caroli, de Gennes et Matricon, 1962; de Gennes, 1966) que les paires supraconductrices sont formées à partir d'états renversés dans le temps : dans les alliages ces états ne sont pas les états à un électron relatifs au métal normal.

Nous allons montrer ici l'équivalence de la méthode de Bogolubov avec celle de Gor'Kov (1958) et avec l'approximation de HF considérée dans le chapitre précédent.

Soient $\gamma_{n\uparrow}^+$ et $\gamma_{-n\downarrow}^+$ les opérateurs qui créent les excitations élémentaires dans l'état supraconducteur, c'est-à-dire les opérateurs tels que

$$\{H, \gamma_{n\uparrow}^+\} = E_n \gamma_{n\uparrow}^+ \quad (\text{IV.1})$$

où E_n est l'énergie de l'excitation élémentaire et H est la somme de l'Hamiltonien (II.1) et du terme donnant l'interaction supraconductrice (I.18). Cet Hamiltonien est linéarisé dans la méthode HF habituelle pour la supraconductivité (Gor'Kov, 1958) :

$$H = \hat{H} + \left(\sum_j \Delta_j^* a_{j\downarrow} a_{j\uparrow} + \sum_k \Delta_k^* a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} + \text{c.h.} \right) \quad (\text{IV.2})$$

où $\hat{H}$ est l'Hamiltonien relatif à l'état normal dans l'approximation de HF

$$\hat{H} = \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma} a_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma} n_{j\sigma} + \sum_{j,k\sigma} (V_{jk} a_{j\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \text{c.h.}) \quad (\text{IV.3})$$

$$\epsilon = \epsilon_d + \langle \epsilon_d \rangle - U$$

En outre :

$$\Delta_j^* = U \langle a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow}^+ \rangle$$

$$\Delta_k^* = \sum_{k'} \lambda_{kk'} \langle a_{k'\uparrow}^+ a_{-k'\downarrow}^+ \rangle \quad (\text{IV.4})$$

Les valeurs moyennes dans (IV.4) sont calculées entre les états condensés ψ_N et ψ_{N+2} avec N et $N+2$ électrons. Nous démontrerons dans la suite, avec des équations de self-consistence, que le terme $\langle a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow}^+ \rangle$ est non nul : cela veut dire que le nombre d'électrons localisés peut fluctuer, puisque le nombre d'électrons dans l'état condensé peut fluctuer. Evidemment ici $|\Delta_j|^2$ n'indique pas la largeur de la bande interdite, mais la possibilité de fluctuation dont on a parlé.

Les nouveaux opérateurs de fermions γ_n^+ et γ_n sont liés à ceux du paragraphe II.1 par les relations :

$$\gamma_{r\uparrow}^+ = \sum_k u_{nk} a_{k\uparrow}^+ + \sum_j u_{nj} a_{j\uparrow}^+ - \sum_k v_{nk} a_{-k\downarrow} - \sum_j v_{nj} a_{j\downarrow} \quad (\text{IV.5})$$

$$\gamma_{-n\downarrow}^+ = \sum_k u_{nk} a_{-k\downarrow}^+ + \sum_j u_{nj} a_{j\downarrow}^+ + \sum_k v_{nk} a_{k\uparrow} + \sum_j v_{nj} a_{j\uparrow}$$

avec :

$$\sum_n (|u_{nk}|^2 + |v_{nk}|^2) = \sum_n (|u_{nj}|^2 + |v_{nj}|^2) = 1 \quad (\text{IV.6})$$

$$\sum_k |u_{nk}|^2 + \sum_j |u_{nj}|^2 + \sum_k |v_{nk}|^2 + \sum_j |v_{nj}|^2 = 1$$

En comparant les équations du mouvement (IV.1) avec les (IV.5) on obtient :

$$\begin{aligned} E_n u_{nk} &= \epsilon_k u_{nk} + \sum_j V_{jk} u_{nj} + \Delta_k v_{nk} \\ E_n u_{nj} &= \epsilon_d u_{nj} + \sum_k V_{kj} u_{nk} + \Delta_j v_{nj} \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

$$-E_n v_{nk} = \epsilon_k v_{nk} + \sum_j V_{jk} v_{nj} - \Delta_k^* u_{nk}$$

$$-E_n v_{nj} = \epsilon_d v_{nj} + \sum_k V_{kj} v_{nk} - \Delta_k^* u_{nj}$$

De ce système et des équations (IV.2) et (IV.4) on déduit les équations de self-consistence pour les gaps :

$$\Delta_k = - \sum_n \sum_{k'} \lambda_{kk'} u_{nk'} v_{nk'}^* \{1 - 2f(E_n)\} \quad (IV.8)$$

$$\Delta_j = - U \sum_n u_{nj} v_{nj}^* \{1 - 2f(E_n)\}$$

où $f(E) = \{1 + \exp(E/k_B T)\}^{-1}$ est la fonction de Fermi.

A la température critique T_c les excitations de l'état supraconducteur doivent être les mêmes que celles de l'état normal : soient $|n\rangle$ les fonctions d'onde qui le décrivent et ϵ_n leur énergie. On a donc à $T = T_c$:

$$E_n = |\epsilon_n|$$

$$\hat{H} = \sum_{n\sigma} \epsilon_n a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma}$$

Si $|k\rangle$ est l'état de Bloch correspondant à a_k^+ et $|j\rangle$ l'état localisé correspondant à a_j^+ , on a aussi :

$$a_{n\sigma}^+ = \sum_k (k|n) a_{k\sigma}^+ + \sum_j (j|n) a_{j\sigma}^+$$

et

$$\epsilon_n (n|k) = \epsilon_k (n|k) + \sum_j V_{jk} (n|j)$$

(IV.9)

$$\epsilon_n (n|j) = \epsilon_d (n|j) + \sum_k V_{kj} (n|k)$$

Juste au dessous de la température critique les gaps sont petits (la transition est dû deuxième ordre) : en comparant les systèmes (IV.7) et (IV.9) on trouve que les coefficients u et v sont, au premier ordre en Δ , pour $\epsilon_n > 0$:

$$u_{nk} = (r|k)$$

$$u_{nj} = (n|j)$$

$$v_{rk} = \sum_m d_{nm} (p|m)$$

$$v_{nj} = \sum_m d_{nm} (j|m)$$

et pour $\epsilon_n < 0$:

$$u_{nk} = \sum_m e_{nm} (m|k)$$

$$u_{nj} = \sum_m e_{nm} (m|j)$$

$$v_{nk} = (k|n)$$

$$v_{nj} = (j|n)$$

où les coefficients e_{nm} sont donnés par :

$$(|\epsilon_n| - \epsilon_m) e_{nm} = \sum_k (n|k) \Delta_k (k|m) + \sum_j (n|j) \Delta_j (j|m)$$

$$(|\epsilon_n| + \epsilon_m) d_{nm} = \sum_k (m|k) \Delta_k^* (k|n) + \sum_j (m|j) \Delta_j^* (j|n)$$

Les équations (IV.8) deviennent alors :

$$\Delta_k = - \sum_{k'} \lambda_{kk'} \sum_{nm} \left\{ \sum_{k''} K_{nm}(k', k'') \Delta_{k''} + \sum_j K_{nm}(k, j) \Delta_j \right\} \quad (\text{IV.10})$$

$$\Delta_i = - U \sum_{nm} \left\{ \sum_k K_{nm}(i, k) \Delta_k + \sum_j K_{nm}(i, j) \Delta_j \right\}$$

On a pour les noyaux K_{nm} (de Gennes 1966) :

$$K_{nm}(k, k') = T \sum_{\omega} \frac{(k|n)(n|k')}{i\omega - \epsilon_n} \cdot \frac{(-k|-n)(-n|-k')}{-i\omega - \epsilon_m}$$

et des relations analogues pour les autres fonctions K .

On introduit la fonction de Green $G(\omega; n)$:

$$G(\omega; n) = \frac{1}{i\omega - \epsilon_n}$$

et on a la relation :

$$\sum_k (k|n)G(\omega;n)(n|k') = G_\omega(k,k')$$

d'où l'on déduit :

$$\Delta_k = - \sum_{k'} \lambda_{kk'} T \sum_{\omega} \{ \sum_{k''} S(\omega;k',k'') \Delta_{k''} + \sum_j S(\omega;k',j) \Delta_j \} \quad (IV.11)$$

$$\Delta_i = - U T \sum_{\omega} \{ \sum_k S(\omega;i,k) \Delta_k + \sum_j S(\omega;i,j) \Delta_j \}$$

Dans (IV.11) comme dans les précédents chapitres, la fonction $S(\omega)$ est donnée par :

$$S(\omega) = G(\omega)G(-\omega)$$

Ce système peut être résolu (Ratto et Blandin, 1967) avec les méthodes discutées dans le chapitre II. Nous ne faisons pas ici ce calcul, en pouvant démontrer qu'on retrouve une équation déjà étudiée. En effet, à part des termes en c^2 , on a :

$$\Delta_i \approx T \sum_{\omega} \sum_k t_j S(\omega;j,k) \Delta_k \quad (IV.12)$$

où t_j est la matrice t relative à l'impureté au site R_j :

$$t_j = - U - UT \sum_{\omega} S(\omega;j,j) t_j$$

On peut alors éliminer Δ_j de la première équation du système (IV.11) en obtenant l'équation du gap habituelle :

$$\Delta_k = - \sum_{kk'} \lambda_{kk'} K(k',k'') \Delta_{k''} \quad (IV.13)$$

où :

$$K(k',k'') = T \sum_{\omega} S(\omega;k',k'') + T^2 \sum_{\omega} \sum_{\omega'} \sum_i S(\omega;k,j) t_j S(\omega';j,k') \quad (IV.14)$$

est le noyau (II.7) évalué dans l'approximation de HF dont on a parlé dans le chapitre précédent.

Le système (IV.11) et les équations (IV.12) et (IV.13) sont représentés graphiquement, avec les notations utilisées dans le premier chapitre, dans la figure 29 pour le cas à une impureté.

Ayant retrouvé les mêmes équations que dans le chapitre II nous arrêterons ici la discussion. Bornons nous simplement à remarquer que le sens physique du "gap" Δ_j devient clair en considérant l'équation (IV.12) : le nombre des électrons localisés peut fluctuer puisque le nombre des électrons de conduction peut fluctuer.

2. LA METHODE DE GOR'KOV

Nous présentons ici un calcul dû à Blandin et nous-mêmes (1967).

Considérons d'abord des impuretés qui donnent lieu à un état localisé non dégénéré.

En suivant Gor'Kov (1958) nous introduisons les fonctions de Green à température finie :

$$G_{\sigma}(k, k'; \tau) = - \langle T_{\tau} \{ a_{k, \sigma}(\tau) a_{k', \sigma}(0) \} \rangle \quad (\text{IV.15})$$

$$F_{\sigma}^{+}(k, k'; \tau) = \langle T_{\tau} \{ a_{-k, -\sigma}^{+}(\tau) a_{k', \sigma}(0) \} \rangle \quad (\text{IV.16})$$

et de même pour les autres propagateurs ; on a utilisé les mêmes notations que celles du paragraphe I.3. Puisque $dA/dt = \{H, A\}$, où A est un opérateur dans la représentation d'Heisenberg, les équations pour G et F^{+} s'obtiennent à partir des équations du mouvement des opérateurs $a_{k\uparrow}^{+}$ et $a_{j\uparrow}$:

$$\{H, a_{k\uparrow}^{+}\} = \epsilon_k a_{k\uparrow}^{+} + \sum_j V_{jk} a_{j\uparrow}^{+} + \Delta_k^{*} a_{-k\downarrow}$$

$$\{H, a_{j\uparrow}\} = \epsilon_j a_{j\uparrow} + \sum_k V_{kj} a_{k\uparrow}^{+} + \Delta_j^{*} a_{j\downarrow}$$

où les notations sont les mêmes que celles du paragraphe précédent.

Les transformées de Fourier des équations pour G et F^+ sont :

$$(i\omega - \tilde{H})G(\omega) + \Delta F^+(\omega) = 1$$

$$(i\omega + \tilde{H})F^+(\omega) + \Delta^*G(\omega) = 0$$

où $\tilde{H}$ est l'Hamiltonien (IV.3). Explicitement :

$$\begin{aligned} (i\omega - \epsilon_k)G(\omega; k, k') - \sum_j V_{kj} G(\omega; j, k') + \Delta_k F^+(\omega; k, k') &= \delta_{kk'} \\ (i\omega - \epsilon_k)G(\omega; k, j) - \sum_i V_{ki} G(\omega; i, j) + \Delta_k F^+(\omega; k, j) &= 0 \\ (i\omega - \epsilon)G(\omega; j, k) - \sum_{k'} V_{jk'} G(\omega; k', k) + \Delta_j F^+(\omega; j, k) &= 0 \\ (i\omega - \epsilon)G(\omega; i, j) - \sum_{k'} V_{ik'} G(\omega; k', j) + \Delta_i F^+(\omega; i, j) &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (IV.17)$$

$$\begin{aligned} (i\omega + \epsilon_k)F^+(\omega; k, k') + \sum_j V_{kj} F^+(\omega; j, k') + \Delta_k^* G(\omega; k, k') &= 0 \\ (i\omega + \epsilon_k)F^+(\omega; k, j) + \sum_i V_{ki} F^+(\omega; i, j) + \Delta_k^* G(\omega; k, j) &= 0 \\ (i\omega + \epsilon)F^+(\omega; j, k) + \sum_{k'} V_{jk'} F^+(\omega; k', k) + \Delta_j^* G(\omega; j, k) &= 0 \\ (i\omega + \epsilon)F^+(\omega; i, j) + \sum_k V_{ik} F^+(\omega; k, j) + \Delta_i^* G(\omega; i, j) &= 0 \end{aligned} \quad (IV.18)$$

Les fonctions de Green $\tilde{G}$ relatives aux électrons dans l'état normal obéissent aux équations

$$(i\omega - \tilde{H})\tilde{G}(\omega) = 1$$

données par Anderson (1961) : ces équations ne sont rien d'autre que les équations (IV.17) avec Δ et F^+ nuls. On a de plus :

$$\Delta_K = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2}$$

Diagram 1: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled $\Delta_{K'}$. The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

Diagram 2: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled Δ_d . The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

$$\Delta_d = \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4}$$

Diagram 3: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled Δ_K . The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

Diagram 4: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled Δ_d . The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

$$\Delta_d = \text{Diagram 5}$$

Diagram 5: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled Δ_K . The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

$$\Delta_K = \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7}$$

Diagram 6: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled $\Delta_{K'}$. The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

Diagram 7: A horizontal rectangle with a vertical line on the left and a semi-circular end on the right. The semi-circle is labeled $\Delta_{K'}$. The left vertical line is dashed. Wavy lines enter from the left and exit from the top and bottom. Arrows on the top and bottom horizontal lines point right.

Fig : 29

$$\begin{aligned}
 (-i\omega - \varepsilon_k) \tilde{G}(-\omega; -k', -k) - \sum_j V_{kj} \tilde{G}(-\omega; -k', j) &= \delta_{kk'}, \\
 (-i\omega - \varepsilon_k) \tilde{G}(-\omega; i, -k) - \sum_j V_{kj} \tilde{G}(-\omega; i, j) &= 0 \\
 (-i\omega - \varepsilon) \tilde{G}(-\omega; -k, j) - \sum_{k'} V_{jk'} \tilde{G}(-\omega; -k, -k') &= 0 \\
 (-i\omega - \varepsilon) \tilde{G}(-\omega; j, i) - \sum_k V_{ik} \tilde{G}(-\omega; j, -k) &= \delta_{ij}
 \end{aligned} \tag{IV.19}$$

En comparant (IV.17) et (IV.18) avec (IV.19) nous trouvons les équations intégrales habituelles :

$$\begin{aligned}
 G(\omega) &= \tilde{G}(\omega) - \tilde{G}(\omega) \Delta F^+(\omega) \\
 F^+(\omega) &= \tilde{G}(-\omega) \Delta^* G(\omega)
 \end{aligned}$$

Ces équations ont, dans notre problème, la forme explicite :

$$\begin{aligned}
 G(\omega; k, k') &= \tilde{G}(\omega; k, k') - \sum_{k''} G(\omega; k, k'') \Delta_{k''} F^+(\omega; k'', k') + \\
 &\quad - \sum_j \tilde{G}(\omega; k, j) \Delta_j F^+(\omega; j, k')
 \end{aligned} \tag{IV.20}$$

$$\begin{aligned}
 F^+(\omega; k, k') &= \sum_{k''} \tilde{G}(-\omega; -k'', -k) \Delta_{k''} G(\omega; k'', k') + \\
 &\quad + \sum_j \tilde{G}(-\omega; j, -k) \Delta_j^* G(\omega; j, k')
 \end{aligned}$$

et de même pour les autres éléments de matrice.

Si on substitue les expressions de $F^+(\omega)$ dans les relations :

$$\begin{aligned}
 \Delta_k^* &= -T \sum_{\omega} \sum_{k'} \lambda_{k'k} F^+(\omega; k', k') \\
 \Delta_i^* &= -UT \sum_{\omega} F^+(\omega; i, i)
 \end{aligned}$$

on obtient un système d'équations de self-consistance des "gaps".

A la température critique T_c nous pouvons garder seulement les termes linéaires en F^+ et Δ ; on obtient alors :

$$G(\omega) \approx \tilde{G}(\omega)$$

$$F^+(\omega) \approx \tilde{G}(-\omega) \Delta^{**} \tilde{G}(\omega)$$

et, pour les gaps :

$$\Delta_k^* = - T_c \sum_{\omega} \sum_{k'} \lambda_{kk'} \left\{ \sum_{k''} \Delta_{k''}^* S(\omega; k'', k') + \sum_j \Delta_j^* S(\omega; j; k') \right\}$$

$$\Delta_i^* = - U T_c \sum_{\omega} \left\{ \sum_k \Delta_k^* S(\omega; k, i) + \sum_j \Delta_j^* S(\omega; i, j) \right\}$$

et donc, le transposé du système (IV.11).

Nous voyons donc que la méthode de Gor'Kov est strictement équivalente à la méthode de Bogolubov et à l'approximation de HF utilisée dans l'approche générale du chapitre II. La méthode de Gor'Kov, comme celle de Bogolubov, clarifie l'interprétation physique du problème (gaps Δ_k et Δ_d) et peut être étendue à $T < T_c$.

La méthode de Gor'Kov a été étendue ensuite au cas $T < T_c$ par Takanaka et Nagashima (1967) ; Kiwi et Zuckermann (1967) et plus correctement par Kaiser (1969).

3. LA METHODE DE BCS GENERALISEE

Nous présentons ici un calcul déjà publié ailleurs (Galleani d'Agliano et Ratto, 1968). Ce calcul est beaucoup moins général que les précédents mais est plus simple et a l'avantage d'utiliser un langage très connu.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que les paires supraconductrices sont formées à partir d'états qui sont

différents des états à un électron relatifs au métal normal. Par contre il existe un "théorème" d'Anderson (1959) relatif aux alliages à impuretés "normales" (c'est-à-dire ayant une valence qui ne diffère pas trop de celle de la matrice). Ce théorème établit que dans les alliages en première approximation, les paires supraconductrices sont formées par les états exacts à un électron, c'est-à-dire par les états de diffusion $|n\rangle$. Le théorème d'Anderson est valable pour des impuretés sans structure interne en négligeant la variation du gap dans l'espace.

Si on fait l'approximation d'Anderson aussi dans notre cas, les opérateurs qui créent les états excités sont :

$$\gamma_{n\uparrow}^+ = u_n a_{n\uparrow}^+ - v_n a_{-n\downarrow}$$

$$\gamma_{-n\downarrow}^+ = u_n a_{-n\downarrow}^+ + v_n a_{n\uparrow}$$

où $a_{n\uparrow}^+$ crée l'état $|n, \uparrow\rangle$, $a_{-n\downarrow}^+$ crée l'état $|-n, \downarrow\rangle$, renversé dans le temps de $|n, \uparrow\rangle$.

La fonction d'onde de l'état de base du supraconducteur à température nulle est alors :

$$\Psi = \prod_n (u_n + v_n a_{n\uparrow}^+ a_{-n\downarrow}^+) |0\rangle$$

où $|0\rangle$ est la fonction d'onde du vide.

L'Hamiltonien réduit du système est :

$$H_{\text{red}} = \sum_{n\sigma} \epsilon_n n_{n\sigma} + \sum_{nn'} \lambda_{nn'} a_{n\uparrow}^+ a_{-n\downarrow}^+ a_{-n'\downarrow} a_{n'\uparrow} \quad (\text{IV.21})$$

avec :

$$\epsilon_n = \sum_k (n|k) \epsilon_k (k|n) + \sum_i (n|i) \epsilon_d (i|n) + \sum_{ki} \{ (n|k) V_{ki} (i|n) + (n|i) V_{ik} (k|n) \}$$

ϵ_n est l'énergie de l'état exact à un électron $|n\rangle$ contenant aussi la contribution de la répulsion Coulombienne.

On a aussi :

$$\lambda_{nn'} = \sum_{kk'} |(n|k)|^2 \lambda_{kk'} |(n'|k')| + \sum_i |(n|i)|^2 U |(n'|i)|^2 \quad (\text{IV.22a})$$

Anderson (1959) a montré que l'interaction due aux phonons dépend des énergies ϵ_n des états de diffusion $|n\rangle$ et non des énergies ϵ_k des états de Bloch $|k\rangle$: la somme en (IV.22) doit donc être faite sur toutes les valeurs de k et k' sans coupure pour $|\epsilon_k| > \omega_D$ avec $\lambda_{kk'}$ constant.

$\lambda_{nn'}$ est non nul seulement lorsque $|\epsilon_n|$ et $|\epsilon_{n'}|$ sont tous les deux plus petits que l'énergie de Debye de l'alliage ω_D .

A cause de la normalisation on a :

$$\sum_k |(n|k)|^2 + \sum_i |(n|i)|^2 = 1 \quad (\text{IV.23})$$

et :

$$\lambda_{nn'} = \begin{cases} \lambda \{1 - \sum_i |(n|i)|^2\} \{1 - \sum_i |(n'|i)|^2\} + U \sum_i |(n|i)|^2 |(n'|i)|^2 & \text{pour } |\epsilon_n|, |\epsilon_{n'}| < \omega_D \\ U \sum_i |(n|i)|^2 |(n'|i)|^2 & \text{dans les autres cas.} \end{cases} \quad (\text{IV.22b})$$

L'Hamiltonien (IV.21) est bien l'Hamiltonien réduit étudié par Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957), mais ici on ne peut pas négliger la dépendance de $\lambda_{nn'}$ de l'énergie. Dans la figure 29' on donne l'allure de $\lambda_{nn'}$ en fonction de ϵ_n pour un $\epsilon_{n'}$ fixé, dans le cas $\Gamma \gg \hbar\omega_D$.

En minimisant l'énergie libre à température finie T grâce à la procédure usuelle de BCS on trouve :

$$u_n^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_n}{E_n} \right), \quad v_n^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_n}{E_n} \right)$$

et :

$$u_n v_n = \frac{\Delta_n}{2E_n},$$

où :

$$E_n = \{ \epsilon_n^2 + \Delta_n^2 \}^{1/2}.$$

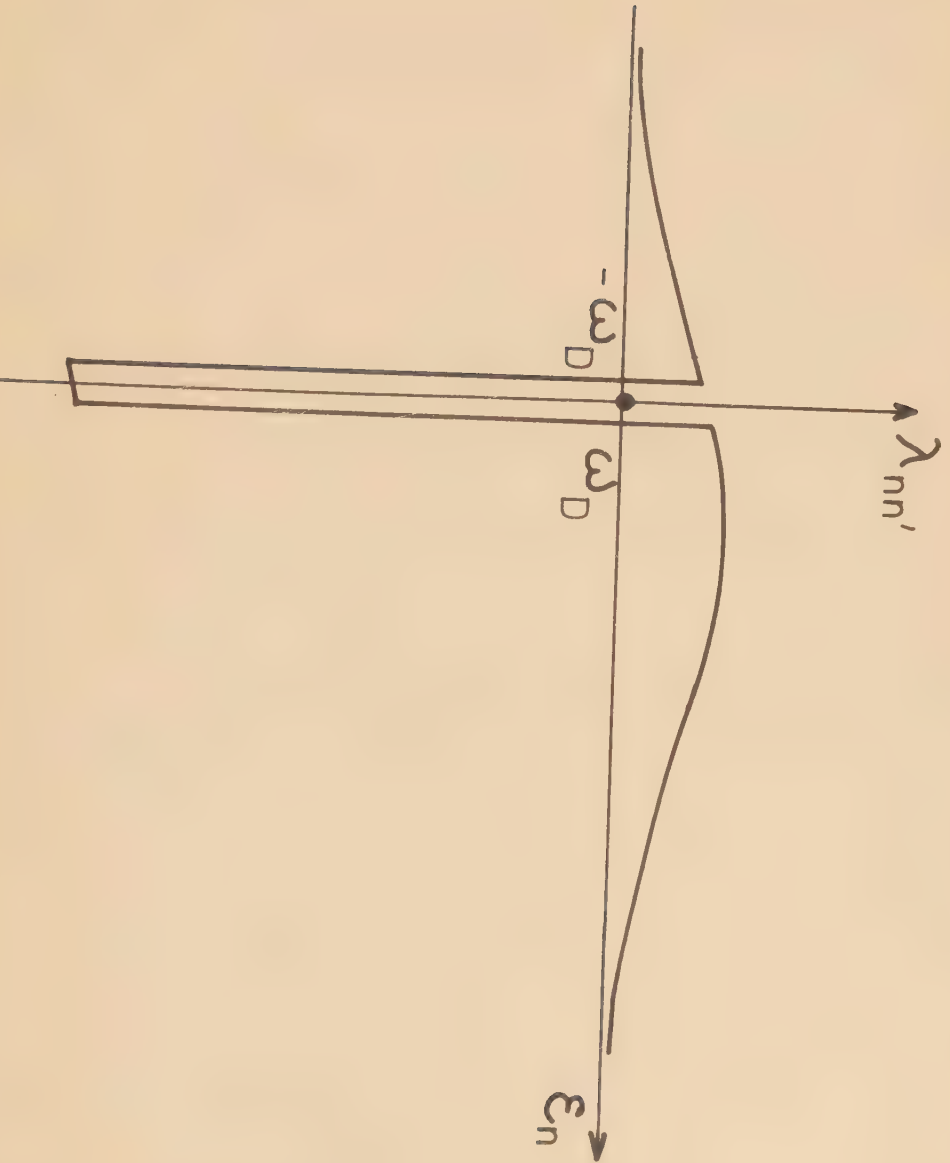


Fig : 29'

Le gap Δ_n satisfait l'équation intégrale

$$\Delta_n = - \sum_{n'} \lambda_{nn'} \frac{\Delta_{n'}}{2E_{n'}} \{1 - 2f(E_{n'})\} \quad (\text{IV.24})$$

où f est, comme d'habitude, la fonction de Fermi.

Pour pouvoir résoudre l'équation (IV.24), il faut poser :

$$\Delta_n = \begin{cases} \Delta^{(s)} = \sum_k |(k|n)|^2 + \sum_i \Delta_i^{(c)} |(i|n)|^2 & \text{pour } |\epsilon_n| < \omega_D \\ \sum_i \Delta_i^{(c)} |(i|n)|^2 & \text{pour } |\epsilon_n| > \omega_D \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

obtenant :

$$\begin{aligned} \Delta^{(s)} &= - \lambda \sum_n^D \sum_k |(k|n)|^2 \frac{\Delta_n}{2E_n} \{1 - 2f(E_n)\}, \\ \Delta_i^{(c)} &= - U \sum_n |(i|n)|^2 \frac{\Delta_n}{2E_n} \{1 - 2f(E_n)\}, \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

où $\sum_n^D$ signifie que l'on somme seulement sur les états avec $|\epsilon_n| < \omega_D$.

En comparant les équations (IV.25) et (IV.26) on obtient le système d'équations suivant pour les nouveaux paramètres $\Delta^{(s)}$ et $\Delta_i^{(c)}$:

$$\begin{aligned} \Delta^{(s)} &= - \lambda \left\{ \sum_n^D K_n(s,s) \Delta^{(s)} + \sum_n^D \sum_i K_n(s,i) \Delta_i^{(c)} \right\}, \\ \Delta_i^{(c)} &= - U \left\{ \sum_n^D K_n(i,s) \Delta^{(s)} + \sum_n^D \sum_j K_n(i,j) \Delta_j^{(c)} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.27})$$

où les noyaux K ont pour valeurs :

$$\begin{aligned} K_n(s,s) &= \sum_{kk'} |(k|n)|^2 |(k'|n)|^2 \frac{1-2f(E_n)}{2E_n} \\ K_n(i,s) &= \sum_k |(i|n)|^2 |(k|n)|^2 \frac{1-2f(E_n)}{2E_n} \\ K_n(i,j) &= |(i|n)|^2 |(j|n)|^2 \frac{1-2f(E_n)}{2E_n} \end{aligned} \quad (\text{IV.28})$$

Le système (IV.27) peut être résolu seulement en moyennant sur les positions des impuretés avec les méthodes dont on a parlé dans le paragraphe 2. A la température critique T_c les gaps sont nuls ; la température critique est donc donnée par la moyenne du système (IV.22) où E_n est remplacé par $|\epsilon_n|$.

Les différents noyaux (IV.23) sont liés entre eux par la condition de normalisation (IV.23). On a, par exemple :

$$K_n(s,s) = \sum_k |(k|n)|^2 \frac{1-2f(\epsilon_n)}{2\epsilon_n} - \sum_i K_n(s,i)$$

Les densités respectives des états de conduction (s) et d'un état localisé (d) sont données par :

$$g_s(\epsilon) = \sum_n \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_n) |(k|n)|^2,$$

$$g_d(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) |(d|n)|^2,$$

D'où l'on a :

$$B \equiv \sum_n \sum_k |(k|n)|^2 \frac{1-2f(\epsilon_n)}{2\epsilon_n} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} g_s(\epsilon) \frac{1-2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon, \quad (IV.29)$$

$$C \equiv \sum_n |(d|n)|^2 \frac{1-2f(\epsilon_n)}{2\epsilon_n} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} g_d(\epsilon) \frac{1-2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon. \quad (IV.30)$$

Avec une densité d'états constante près du niveau de Fermi, on a :

$$B \approx g_s(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1-2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon$$

et, dans le cas $\Gamma \gg \omega_D$ ou $\epsilon_d \gg \omega_D$:

$$C \approx g_d(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1-2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon.$$

C est évalué pour le cas $\Gamma \ll \omega_D$ et $\epsilon_d \lesssim \omega_D$ dans l'appendice I. Moins facile à évaluer est la quantité :

$$\sum K(i,i)$$

mais il est évident qu'elle est complètement négligeable, étant de l'ordre de grandeur de :

$$\frac{g_d^2(0)}{g_s(0)} \sim \frac{1}{N} \frac{r^2}{\epsilon_F}$$

où N est le nombre d'atomes dans le volume considéré.

A la limite des très faibles concentrations c on a donc :

$$\frac{1}{|\lambda|} \approx \sum_n^D \{K_n(s,s) - c \sum_{n'}^D K_n(s,d) U K_n(d,s)\} + O(c^2)$$

où :

$$\begin{aligned} \sum_n^D K_n(s,s) &= B - c C + O(c^2) \\ \sum_n^D K_n(s,d) &= C + O(c) \end{aligned}$$

En utilisant les notations habituelles :

$$\int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1-2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \operatorname{tgh}\left(\frac{\epsilon}{2T_c}\right) = \ln \frac{1,14\omega_D}{T_c}$$

et :

$$\ln \frac{1,14\omega_D}{T_{co}} = \frac{1}{g_s(0)|\lambda|}$$

on a finalement :

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} = -c \ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \{1 + \ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} g_d(0) U\}$$

et :

$$\ln \frac{1,14\omega_D}{T_c} \sim \frac{n^*(0)}{m_o g_s(0)\lambda_{eff}}$$

où

$$\lambda_{eff} = |\lambda| - c \left\{ \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \right\}^2 U$$

c'est-à-dire les équations (II.16) et (II.17) avec $m = m_0$ (à cause du modèle utilisé) et $U^{\text{sa}} = U$.

Il est évident qu'avec ce calcul on n'a pas satisfait les conditions de self-consistance dont on a parlé dans le chapitre III : notamment le choix a-priori des états qui vont former les paires supraconductrices empêche de tenir compte des éventuels effets de corrélation. C'est pourquoi on retrouve l'interaction U et non U_{eff} .

Ce calcul montre qu'il faut faire attention aux méthodes employées en présence d'impuretés possédant une structure interne. Pour un métal pur l'approche de BCS est strictement identique aux méthodes de Bogolubov ou Gor'Kov. Ce n'est évidemment pas le cas pour le système que nous étudions.

o o
o

C H A P I T R E V

COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Dans ce chapitre nous discutons les mesures expérimentales de la température critique des alliages dilués à base d'aluminium contenant des impuretés de la série 3d des métaux de transition (sauf le cobalt qui ne peut pas être dissous dans l'aluminium) et des alliages ZnFe , ZnCo et ZnNi (les impuretés Cr et Mn sont magnétiques dans le Zn).

Ces résultats seront comparés avec les résultats théoriques et avec les résultats expérimentaux relatifs à d'autres propriétés dans l'état normal. En effet c'est l'ensemble des résultats expérimentaux et la comparaison entre les effets des différentes impuretés dans la série qui indiquent de façon convaincante quels sont les phénomènes en jeu et quelles sont les valeurs les plus probables des paramètres.

1. LA SITUATION EXPERIMENTALE

a) La résistivité résiduelle

La résistivité résiduelle des alliages à base d'aluminium (Boato, Bugo et Rizzuto, 1966 ; Boato, Rizzuto et Vig, 1966 ; Aoki et Ohtsuka, 1967) est importante (quelques $\mu\Omega$ cm/at %) et présente un maximum au milieu de la série en correspondance de Cr et Mn (voir fig.30a). C'est à propos du ou des pics de la résistivité dans la série de transition (pour les alliages à base d'aluminium ou de métaux nobles) qu'a été introduite pour la première fois la notion de diffusion résonante ou d'état lié virtuel (Friedel, 1956).

La contribution de l'état résonant à la résistivité résiduelle est liée, dans la théorie de Friedel-Anderson, au nombre

n_d d'électrons localisés par impureté et par direction de spin :

$$\frac{\Delta g}{c} = \frac{(2l+1)}{\pi g_s(0)} \sin^2\left(\pi \frac{n_d}{2l+1}\right) \quad (V.1)$$

pour un état l fois dégénéré sans découplage magnétique.

Remarquons que cette formule n'est valable que si les autres déphasages ($l \neq 2$) sont négligeables par rapport au déphasage correspondant à $l = 2$.

De ces résultats expérimentaux et en faisant l'hypothèse que toutes les autres contributions à la résistivité résiduelle soient négligeables en comparaison de celle due à la diffusion résonante, Aoki et Ohtsuka déduisent pour les alliages à base d'aluminium les valeurs suivantes de $2n_d$:

3,3(Ti), 4,0(V), 5,0(Cr), 5,0(Mn), 6,6(Fe) et 7,9(Ni) à comparer avec les valeurs atomiques de $2n_d$ sont :

2(Ti), 3(V), 4(Cr), 5(Mn), 6(Fe) et 8(Ni).

Il faut remarquer que la valeur importante de Δg et la présence d'un seul maximum, au milieu de la série, indiquent clairement la présence d'un état lié virtuel non découplé, au-dessous du niveau de Fermi pour les impuretés de titane et vanadium et au-dessus du niveau de Fermi dans le cas du fer et du nickel. Mais les valeurs de n_d qui en sont déduites ne peuvent être qu'approchées, étant donné les approximations faites (en particulier, le fait de négliger les contributions $l \neq 2$).

b) La chaleur spécifique

La contribution au coefficient γ de la chaleur spécifique des impuretés pour les alliages AlV , $AlCr$ et $AlMn$ a été mesurée par Aoki et Ohtsuka (1969) (voir fig.30b).

Dans l'approximation HF cette contribution est due seulement à la densité d'états d au niveau de Fermi :

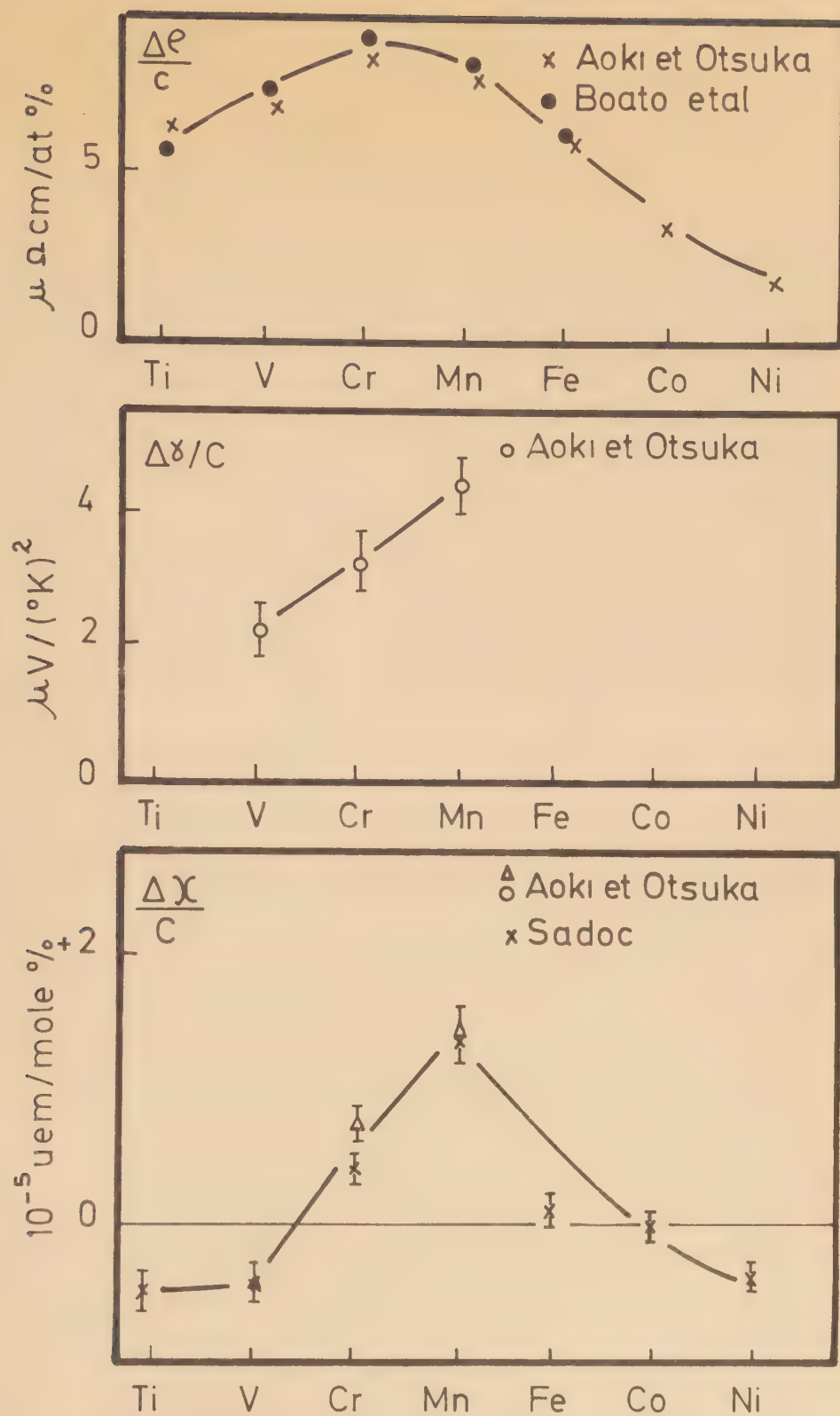


Fig: 30

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \left\{ \frac{m}{m_0} g_s(0) + c(2\ell + 1)g_d(0) \right\} \quad (V.2)$$

pour un état ℓ fois dégénéré ; m_0 et m sont les masses effectives des électrons de conduction dans le métal pur, dont on a parlé dans le paragraphe II.4 : m_0 est la masse effective de bande et m la vraie masse effective.

En utilisant la formule (V.2) Aoki et Ohtsuka trouvent les densités d'état d suivantes (par direction de spin) au niveau de Fermi :

$$5g_d(0) \approx 4,7(\text{eV-atome})^{-1} \text{ (V)}, 6,8(\text{Cr}) \text{ et } 9,4(\text{Mn}).$$

Ces résultats et les valeurs de n_d déduites de la résistivité résiduelle donnent les demi-largeurs Γ suivantes :

$$\Gamma \approx 0,31 \text{ eV (V)}, 0,23(\text{Cr}) \text{ et } 0,17(\text{Mn}).$$

La demi-largeur trouvée grâce aux mesures de γ est plus petite que celle que l'on peut déduire de l'ensemble des autres résultats expérimentaux (de l'ordre d'un électron-volt) : ceci indique la présence de fluctuations de spin localisées en particulier dans le cas AlMn donnant une contribution assez importante à la chaleur spécifique.

c) La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique a été mesurée dans les alliages à base d'aluminium par Aoki et Ohtsuka (1969) et Sadoc (1969). Leurs résultats sont reportés dans la figure 30c. La contribution des impuretés $\Delta\chi$ à la susceptibilité est pratiquement constante en température.

Les résultats expérimentaux montrent une contribution diamagnétique, $\Delta\chi$, importante, qui n'est pas encore expliquée théoriquement.

L'approximation HF donne, pour le cas non magnétique, une contribution $\Delta\chi_p$ à la susceptibilité :

$$\Delta\chi_p = 2\mu_B^2 \frac{g_d(0)}{1 - U g_d(0)} = 2\mu_B^2 g_d(0)\eta \quad (V.3)$$

avec dégénérescence orbitale $\Delta\chi_p$ devient :

$$\Delta\chi_p = 2\mu_B^2 \frac{(2\ell+1)g_d(0)}{1 - U g_d(0)} = 2\mu_B^2 (2\ell + 1)g_d(0)\eta$$

η est le facteur d'augmentation d'échange.

Sadoc, en faisant des hypothèses "raisonables" sur la contribution diamagnétique, déduit de ses résultats une valeur de la demi-largeur $\Gamma \sim 1$ eV (constante pour les différentes impuretés) des valeurs de n_d proches des valeurs atomiques (notamment $2n_d \sim 5,3$ pour le Mn) et un facteur η d'augmentation qui a un maximum de l'ordre de 15 pour le Mn.

Les alliages $AlMn$ ont été également étudiés par résonance magnétique nucléaire (Brettell et Heeger, 1967 ; Launois, 1969). De ces mesures on déduit un rapport $\eta/\Gamma \approx 15 \text{ eV}^{-1}$ ce qui est compatible avec $\eta \approx 15$ et une demi-largeur Γ de l'ordre de 1'électron-volt.

Les valeurs importantes de η pour les impuretés Mn et Cr confirment le fait que ces alliages sont près de la transition HF non magnétisme-magnétisme et donc que les fluctuations de spin localisées doivent jouer un rôle non négligeable : nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la suite.

d) La température critique de supraconductivité

Le changement de la température critique en fonction de la concentration dans les alliages à base d'aluminium a été mesuré par Boato et al. (1963, 1964, 1966) et par Aoki et Ohtsuka (1965, 1967, 1969). Les valeurs initiales de $\Delta T_c/c$ sont reportées dans la figure 31.

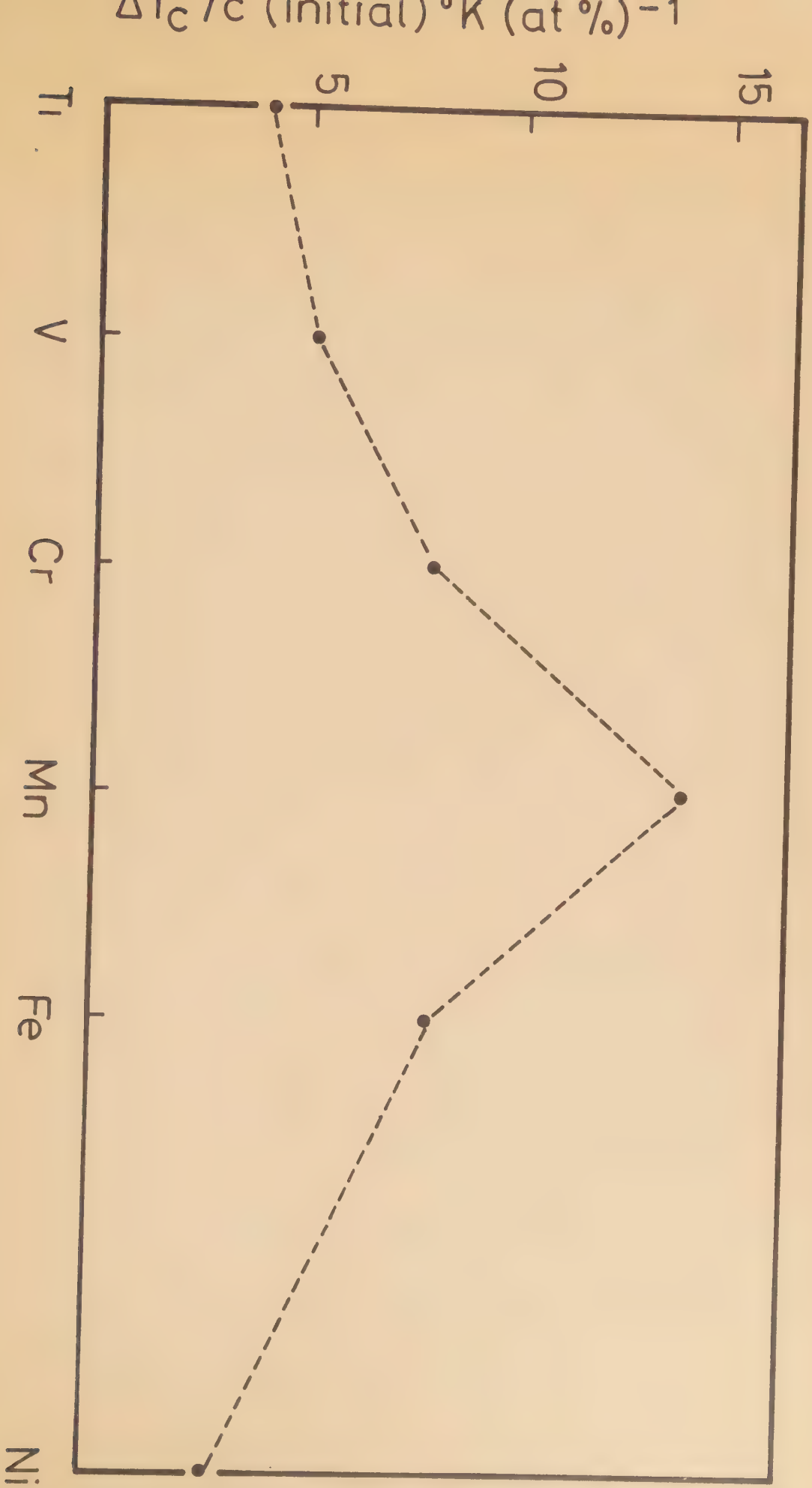


Fig: 31

Ces auteurs ont soustrait de la diminution de la température critique la contribution due à la destruction de l'anisotropie du gap, en suivant la théorie de Markowitz et Kadanoff (1963). La justesse d'une telle procédure a été démontrée théoriquement (Nagashima et Soda, 1966 a et b ; Zuckermann et Singh, 1967). Les valeurs de $-\Delta T_c / c T_{c0}$ qui en résultent sont reportées dans la figure 32 (ligne continue).

Ces résultats ont été aussi corrigés en tenant compte de la variation de la température de Debye (Aoki et Ohtsuka, 1969) : fig.32, ligne discontinue.

On voit que les deux courbes de la figure 32 ont une forme similaire : on peut donc les considérer comme les valeurs limites à comparer avec la théorie. Toutefois la correction d'Aoki et Ohtsuka pour la température de Debye nous semble avoir été exagérée par ces auteurs : pour les cas du titane et du nickel cette correction change d'un facteur 6 la valeur de $\Delta T_c / c T_{c0}$, ce qui est énorme. Si on considère les résultats expérimentaux pour la température de Debye l'imprécision sur la valeur de $\Delta \langle H \rangle_D / c \langle H \rangle_D$ est très grande. D'autre part la valeur obtenue pour $\Delta \langle H \rangle_D / c$ est beaucoup, beaucoup trop grande (de l'ordre de 250°K par % d'impuretés).

Il nous semble dans ces conditions que les valeurs expérimentales à comparer avec la théorie sont beaucoup plus proches de la courbe continue de la figure 32. C'est ce que nous supposons dans la suite. Nous montrerons en fin de chapitre que les conclusions obtenues sont peu modifiées si l'on fait la correction d'Aoki et Ohtsuka sur $\langle H \rangle_D$.

e) Variations de ρ et χ en fonction de la température

L'approximation HF prévoit une très faible dépendance en fonction de la température aussi bien pour la résistivité résiduelle :

$$\Delta \rho = \Delta \rho_0 \{1 - (T/T_c)^2\} \quad (V.4)$$

que pour la susceptibilité :

$$\Delta\chi_p = \Delta\chi_{po} \{1 - n(T/\theta)^2\} \quad (V.5)$$

où :

$$k_B \theta = \Gamma \Gamma / \pi$$

Caplin et Rizzuto (1968) trouvent que les résistivités de AlMn et AlCr suivent bien la loi (V.4) avec $\theta = 530^\circ\text{K}$ (Mn) et 1200°K (Cr) : ces valeurs de θ correspondent à $\Gamma \approx 8.10^{-2}$ eV (Mn) et $\approx 2.10^{-1}$ eV (Cr). De même Launois (1969) trouve, entre 1.2°K et 300°K , une variation relative de $\Delta\chi_p$ relatif à l'alliage AlMn de l'ordre du 30 %, ce qui correspond à une demi-largeur $\Gamma \sim 0.1\text{eV}$.

En conclusion, l'hypothèse d'un état lié virtuel non magnétique, et son traitement dans l'approximation HF, permet de décrire assez bien les propriétés des alliages AlMn, AlCr. Mais les demi-largeurs qu'on doit utiliser pour expliquer dans l'approximation de HF certaines propriétés thermiques de ces alliages (la chaleur spécifique électronique et les variations thermiques de la résistivité, et de la susceptibilité) sont trop petites. Ceci confirme que ces alliages se trouvent près de la transition non magnétisme-magnétisme et qu'ils doivent être étudiés dans une approximation qui permette de tenir compte des fluctuations de spin.

f) Alliages à base de zinc

Dans le zinc les impuretés Cr et Mn sont magnétiques. La résistivité est maximum pour le Mn. Les variations de $-\Delta T_c/c$ ont été mesurées par Boato, Gallinaro et Rizzuto, qui trouvent : $-\Delta T_c/c = 13, 6,4$ et $2,9^\circ\text{K}$ (atome %) $^{-1}$ dans les cas Fe, Co et Ni. Pour les impuretés magnétiques Cr et Mn l'effet est évidemment beaucoup plus important (170 et 315 pour $-\Delta T_c/c$).

Le cas du Fe dans le zinc est un peu analogue au cas du Mn dans l'aluminium. On se trouve avec une impureté qui hésite entre

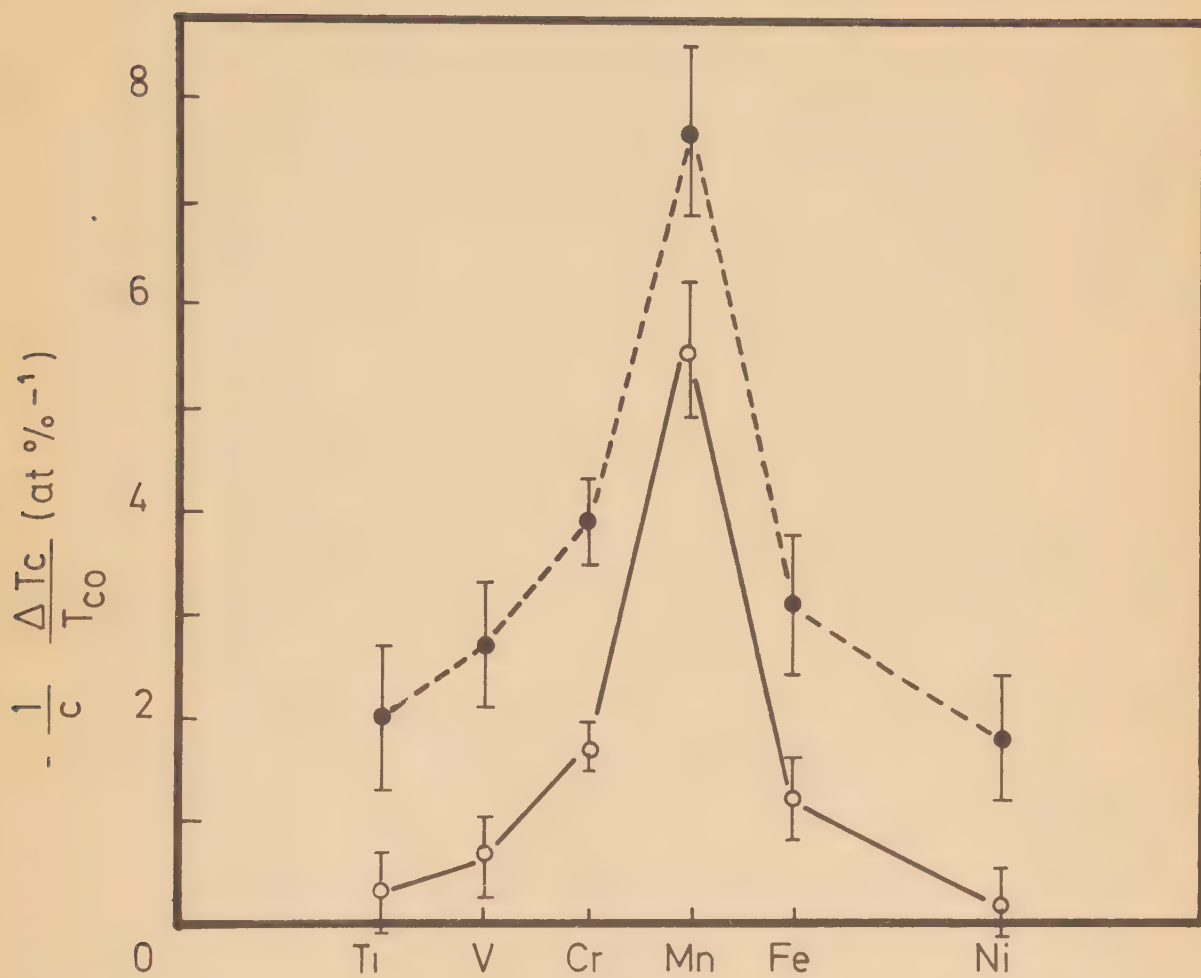


Fig : 32

le magnétisme et le non-magnétisme : ceci peut se voir, par exemple, sur la variation de la résistivité avec la température, qui présente une allure logarithmique (Caplin, 1967). On peut penser avoir affaire à un moment magnétique très faible, mais cette situation expérimentale pourrait s'expliquer également par de très importantes fluctuations de spin.

Il y a peu d'autres mesures expérimentales sur les alliages à base de zinc contenant des impuretés de métaux de transition (à cause de la faible solubilité). Il est donc difficile de discuter en détail le cas de ces alliages comme nous l'avons fait dans le cas des alliages à base d'aluminium. On peut conclure simplement que la demi-largeur Γ est plus faible.

2. L'INTERPRETATION THEORIQUE

Une comparaison quantitative satisfaisante entre théorie et valeurs expérimentales de la température critique est rendue difficile :

a) par les incertitudes qui existent encore dans l'analyse des résultats expérimentaux (voir fig.32),

b) par les limites de la théorie, qui a été développée seulement pour le cas d'impuretés fortement non magnétiques.

On a déjà dit et comme on le verra par la suite plus en détail, que c'est la comparaison entre les effets des différentes impuretés dans la série et l'ensemble des résultats expérimentaux qui amènent à des conclusions convaincantes.

a) L'approche de Zuckermann

Comme on a déjà vu dans le paragraphe II.5, Zuckermann (1965) a fait l'hypothèse que la variation de la température critique dans les alliages contenant des impuretés de métaux de transition est due à la diffusion résonante en négligeant l'effet de l'interaction entre électrons d. La formule qu'il trouve est donc,

l'équation (II.14) généralisée au cas dégénéré (Appendice II) :

$$-\frac{1}{c} \frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} \frac{(2\ell + 1)g_d(0)}{g_s(0)}$$

Nous avons vu qu'il est plus juste de remplacer la densité d'états $g_s(0)$ par la quantité $m g_s(0)/m_0$ qu'on déduit des mesures de chaleur spécifique : ceci modifie d'un facteur ~ 2 les résultats numériques mais ne modifie pas les conclusions générales.

Pour pouvoir expliquer les résultats expérimentaux relatifs aux alliages à base d'aluminium, avec cette formule il faut supposer une variation de la demi-largeur Γ d'une impureté à l'autre : par exemple, si on néglige la variation de ω_D en fonction de la concentration on passe de $\Gamma \sim 1$ eV (Ti et Ni) à $\Gamma \sim 0,1$ eV (Mn). Or, comme nous l'avons vu dans la discussion des autres expériences, il est peu probable que Γ varie autant d'une impureté à l'autre.

b) L'approximation HF

Si l'on tient compte aussi de l'effet de la répulsion Coulombienne U dans l'approximation de Hartree Fock, on a :

$$-\frac{1}{c} \frac{\Delta T_c}{T_{co}} \sim \ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} \frac{m_0}{m} \frac{(2\ell + 1)g_d(0)}{g_s(0)} \left\{ 1 + \ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} g_d(0) U_{eff} \right\}$$

c'est-à-dire les équations (II.16) et (III.14) relatives au cas dégénéré (Appendice II) ; c'est la formule qui a été utilisée par Ratto et Blandin (1967). Le facteur :

$$\left\{ 1 + \ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} g_d(0) U_{eff} \right\}$$

varie entre 1 ($n_d = 0$) et ~ 6 ($2n_d = 5$ et $U/\Gamma \approx 10$).

Maintenant on peut expliquer les résultats expérimentaux avec les mêmes valeurs de Γ pour toutes les impuretés (sauf le Mn qui donne encore une variation de la température critique trop

grande). Ratto et Blandin trouvent (en négligeant la variation de ω_D et la présence du facteur m_0/m) que les résultats expérimentaux sont explicables, en prenant pour n_d les valeurs atomiques, avec $\Gamma \approx 1$ eV et $U \approx 10$ eV. Les résultats sont très peu sensibles à la valeur précise de U si $U > \Gamma$.

Les résultats relatifs aux alliages à base de zinc sont encore plus difficiles à comparer avec la théorie : il n'y a que trois impuretés non magnétiques et les erreurs expérimentales sont plus grandes que dans le cas de l'aluminium. On peut tout de même en déduire des demi-largeurs de l'ordre de 0,2 à 0,4 eV. Ceci est en accord avec le fait que certains alliages à base de Zn peuvent être magnétiques ($ZnMn$ et $ZnCr$).

c) Au delà de Hartree-Fock

L'approximation que nous venons de considérer n'est valable que très loin de la transition non magnétisme-magnétisme : nous avons déjà dit plusieurs fois que ceci n'est pas le cas au moins pour les alliages $AlMn$ et $ZnFe$.

En l'absence d'un calcul qui décrive de manière détaillée l'influence de fortes fluctuations de spin, il est utile de considérer la formule (II.16), valable dans le cas non magnétique :

$$-\frac{1}{c} \frac{\Delta T_c}{T_{co}} \sim \ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} \frac{m_0}{m} \frac{(2\ell + 1)g_d(0)}{g_s(0)} \left\{ 1 + \ln \frac{1.14\omega_D}{T_{co}} g_d(0) U^* \right\}$$

Nous traitons U^*/Γ comme un paramètre à déterminer à partir des valeurs expérimentales de T_c (sans la correction sur la fréquence de Debye). Dans la figure 33 on reporte les valeurs de U^*/Γ ainsi déduites pour $\Gamma \sim 0,5$ et 1 eV. Dans la même figure on reporte (lignes continues) U_{eff}/Γ pour $U/\Gamma=5$ et dans la limite U très grand. Les valeurs de $2n_d$ choisies sont les valeurs atomiques.

U^*/Γ est proche de la courbe de U_{eff} (pour $U > \Gamma$ et $\Gamma \sim 1$ eV) : seul le Mn correspond à une valeur de U^* plus grande que U_{eff} .

Le pic correspondant aux impuretés Mn reste aussi :

a) Si on utilise les résultats corrigés sur la fréquence de Debye ; mais les valeurs de U^*/Γ semblent beaucoup trop grandes surtout pour les impuretés Ti et Ni (voir figure 34).

b) Si on prend pour $g_d(0)$ les valeurs déduites des mesures de chaleur spécifique (Aoki et Ohtsuka, 1969).

A propos de ce pic, il faut remarquer que notre étude des faibles fluctuations de spin (paragraphe II.5c) donnait bien une valeur $U^* > U_{\text{eff}}$ avec un maximum pour un état résonant à demi-plein, mais non un pic si prononcé.

d) Conclusion

Nous pouvons donc conclure :

a) Notre théorie explique bien l'effet des différentes impuretés (si elles sont loin de la transition non magnétisme-magnétisme) dans la série avec des valeurs de Γ de l'ordre de 1 eV, constante dans la série.

b) L'influence de l'interaction Coulombienne U est importante (la valeur de U importe peu quand $U > \Gamma$) : il est nécessaire de tenir compte de cette interaction pour expliquer le comportement dans la série.

c) Pour pouvoir expliquer, dans l'approximation HF, les résultats expérimentaux relatifs aux alliages AlMn il faut supposer des demi-largeurs trop petites (en contradiction avec les résultats d'autres mesures) ou des valeurs de U^* plus grandes que U_{eff} .

Pour pouvoir tenir compte de l'influence des fluctuations de spin, qui peuvent donner une contribution importante à la décroissance de T_c , il reste à faire un traitement correct des impuretés dans l'état normal quand les fluctuations de spin sont importantes. Ce problème est un problème important pour l'étude des impuretés, pour l'étude de la "transition" du non magnétisme au magnétisme, et la liaison avec l'effet Kondo.

Fig : 33

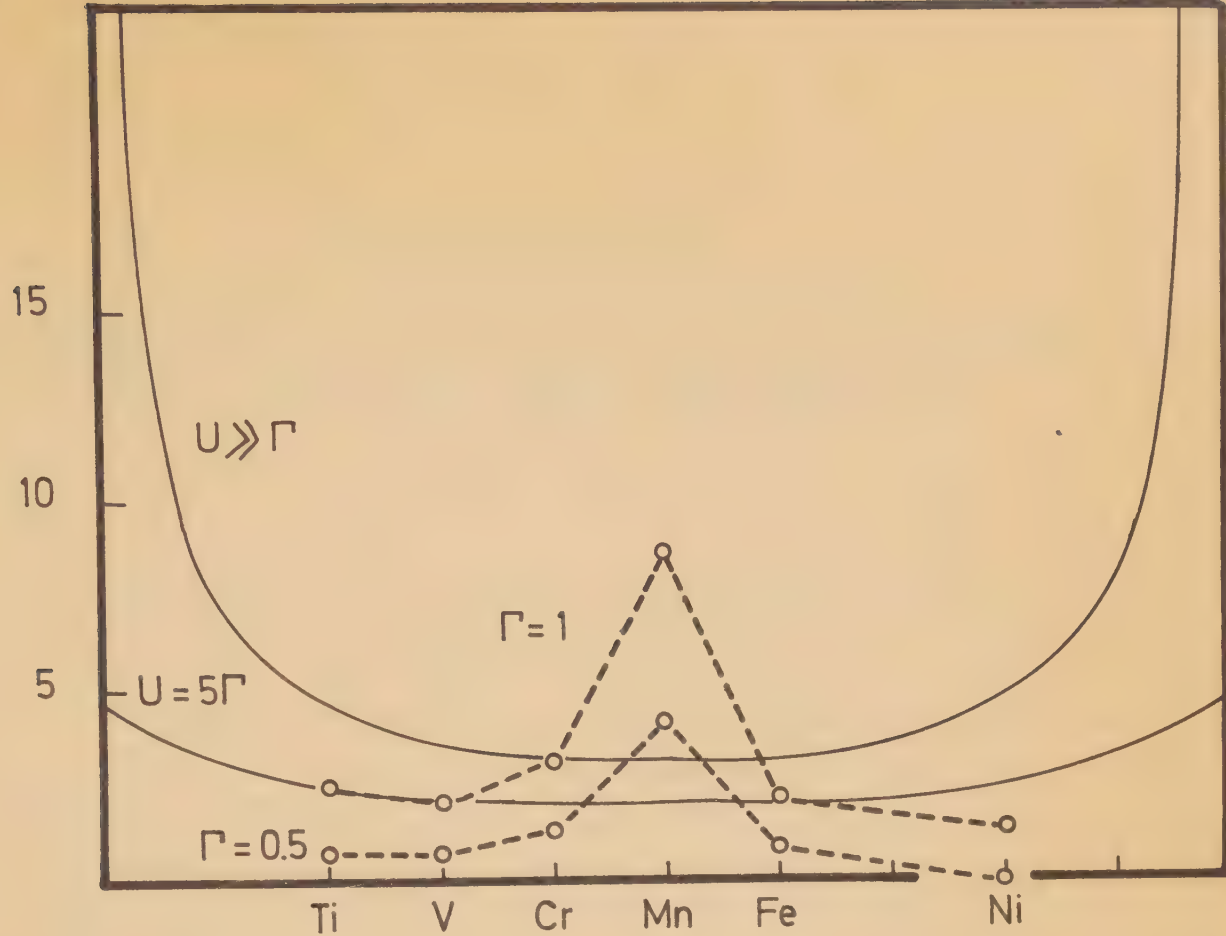
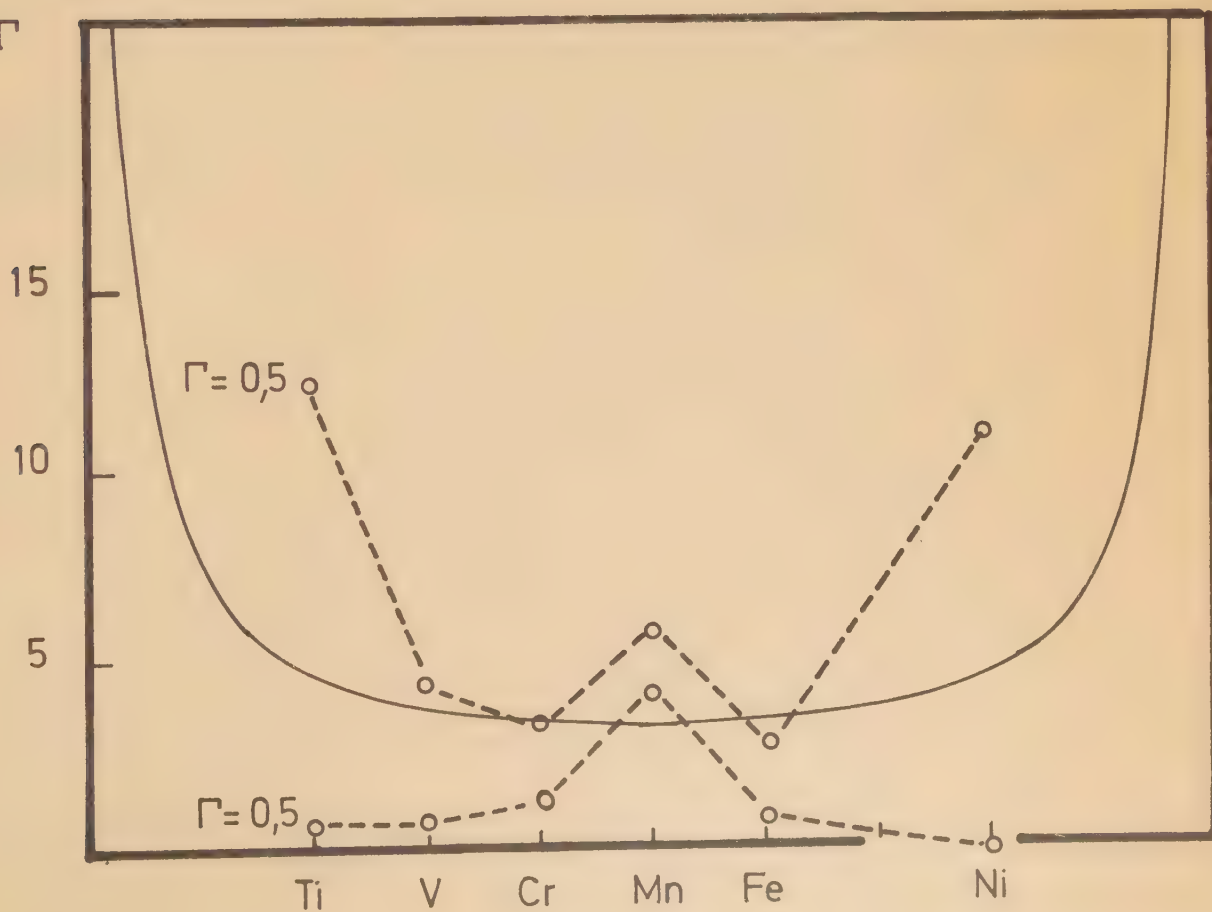


Fig : 34



C H A P I T R E VI

LA SUPRACONDUCTIVITE DES TERRES RARES PURES ET DES ALLIAGES DILUES CONTENANT DES IMPURETES DE TERRES RARES

Jusqu'à maintenant nous n'avons considéré que le cas d'impuretés isolées ou d'alliages dilués désordonnés. Le même modèle peut être utilisé pour décrire les terres rares pures : en effet dans ces métaux les états f sont bien localisés autour de chaque atome et le recouvrement entre les couches relatives à des atomes voisins est négligeable. Comme nous le verrons par la suite, considérer un métal pur comme un ensemble ordonné d'"impuretés" équivaut à étudier un système décrit par une bande infiniment étroite et une bande d'électrons libres (ou quasi-libres) mélangées entre eux

Nous reportons intégralement dans ce chapitre un article, écrit en collaboration avec Coqblin et Galleani d'Agliano, qui paraîtra prochainement dans *Advances in Physics*. (Voir aussi Coqblin et Ratto, 1967 ; Ratto, Coqblin et Galleani d'Agliano, 1969).

I. I N T R O D U C T I O N

The pure rare-earth metals from Praseodymium to Thullium are magnetic. Anomalous cases occur at the beginning and at the end of the series of rare-earths. At the end, Ytterbium is not magnetic at normal pressure in the face-centered cubic phase. The existence of magnetism in the body-centered cubic phase (above 40 Kbar at room temperature) has been suggested previously, but this question has presently received no experimental answer and remains still open. Lutetium, which has apparently a filled 4f shell, is not magnetic and not superconductor above 0.3°K. At the beginning of the series, Cerium is known to have two face-centered cubic phases α and γ : α is not magnetic and γ is magnetic corresponding to approximatively the 4f¹ configuration. When the pressure increases, the 4f character decreases and a superconducting phase has been recently found above 50 Kbar. Before Cerium, Lanthanum is superconducting at normal pressure and its transition temperature increases rapidly with pressure.

In this paper, we develop a theoretical model involving the presence of an inner 4f shell in order to explain the superconductivity of Lanthanum and Cerium at high pressures. In the second chapter, we present the experimental situation which allows us to assume a small 4f character in Lanthanum and in non magnetic Cerium. The theoretical model for a simple band structure is then built on this basis in the third chapter. In the fourth chapter, we explain the theoretical model for the superconductivity ; only the conduction electrons are assumed to participate to the superconductivity mechanism, while the 4f electrons tend to inhibit superconductivity. In the last chapter, we present a comparison with the experimental data.

II. EXPERIMENTAL SITUATION

a) LANTHANUM.

Lanthanum is the only pure rare-earth metal superconducting at normal pressure. Its critical temperature T_c has an anomalous pressure dependence, increasing from 5.2°K at normal pressure to 9.3°K at 40 Kbar, with a decrease in slope at the d.h.c.p.-f.c.c. phase transition at 23 Kbar⁽¹⁾ (fig.1). In fact, at normal pressure, Lanthanum is made of two phases : the d.h.c.p. α phase which has a metallic radius of 1.877 Å⁽¹⁴⁾ and a superconducting temperature $T_c = 4.88^\circ\text{K}$ ⁽²⁾, and the f.c.c. β phase which has a metallic radius of 1.875 Å⁽¹⁴⁾ and a superconducting temperature $T_c = 6.04^\circ\text{K}$ ⁽³⁾⁽⁴⁾. At normal pressure, Lanthanum is mainly d.h.c.p. ; above 23 Kbar, Lanthanum becomes f.c.c.. The very small difference in metallic radius means that the number of conduction electrons is the same in the two phases and that the difference in superconducting temperature of the two phases at normal pressure does not seem to be related to the 4f character of Lanthanum. So, we study here only the pressure dependence of T_c .

The other superconducting properties of Lanthanum have been measured only at normal pressure. The specific heat discontinuity at the critical temperature does not deviate appreciably from the value $1.43 \gamma T_c$ predicted by the B.C.S. theory⁽²⁾⁽⁵⁾. The energy gap Δ has been determined in many ways : specific heat measurements have given $2\Delta = 3.72 kT_c$ ⁽⁶⁾, infrared absorption measurements $2\Delta = 2.85 kT_c$ ⁽⁴⁾ and thermal conductivity measurements $2\Delta \sim 3 kT_c$ ⁽³⁾. Electron tunnelling measurements have given different results varying from $1.65 kT_c$ to $3.2 kT_c$ ⁽⁷⁾⁽⁸⁾. So, there are large experimental discrepancies for the determination of 2Δ , but however

it seems that the experimental values are not so different from the B.C.S. theoretical value of $3.52 kT_0$.

The theoretical model we will use in the following will take into account the presence of an inner 4f shell with an energy above and not too far from the Fermi level. This small 4f character should affect also the normal properties of Lanthanum. Specific heat measurements at normal pressure give for the electronic specific heat constant a value going from 1.0 to 11.5 mJ/mole $^{\circ}$ K² (5)(9)(10). Magnetic susceptibility measured at normal pressure varies between 1.52 and 1.0×10^{-4} emu/mole from 4 $^{\circ}$ K to 300 $^{\circ}$ K⁽¹¹⁾. These two properties give the same density of states, but cannot conclude on the problem of a 4f character in Lanthanum, because the experiments are made only at normal pressure.

The thermal expansion of Lanthanum at low temperatures and normal pressure is negative, which suggests the presence of 4f states at or just below the Fermi surface⁽¹⁰⁾. On the other hand, the melting point anomaly of Lanthanum is interpreted as due to the presence of 4f states just above the Fermi level, which corresponds to a "valency" (equal to the number of conduction electrons) of 2.29⁽¹²⁾. But the preceding result is not conclusive, because the valency deduced from melting point anomalies for all the other rare-earths is always smaller than 3, in disagreement with the usual experimental data.

The only known experiment at high pressure, other than the variation of T_0 , is the variation with pressure of the atomic volume of Lanthanum. The relative variation of the atomic volume under a 40 Kbar pressure is less than 10 % for normal rare-earths which have three conduction electrons, of order 20 % for Europium and Ytterbium⁽¹³⁾ which have roughly two conduction electrons and has an intermediate value of 12 % for Lanthanum⁽¹⁾. In this regard, the compressibility at normal pressure is between 2 and $3 \cdot 10^{-6}$ bar⁻¹ for normal rare-earths, 7 and $8 \cdot 10^{-6}$ bar⁻¹ for Europium and Ytterbium and has an intermediate value of $4.1 \cdot 10^{-6}$ bar⁻¹ for Lanthanum.

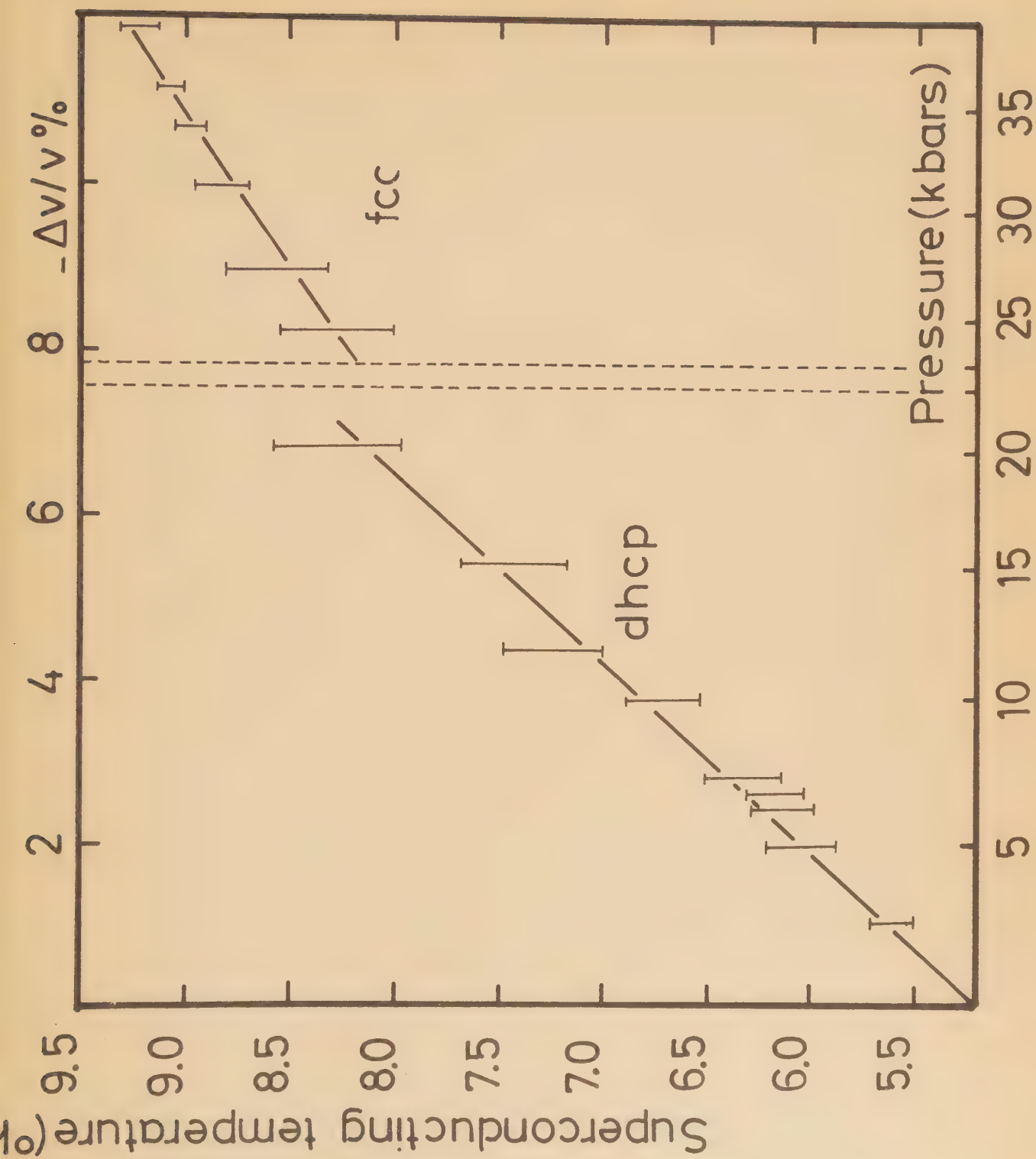


Fig : 1

These data suggest that the number of conduction electrons (or valency) is less than 3 at normal pressure and that a 4f level is just above the Fermi level and slightly occupied : so, this experiment seems to check the presence of a 4f character in Lanthanum.

b) CERIUM.

Cerium, the element after Lanthanum, has been recently studied in detail. The transition (at 7 Kbar for room temperature) from the magnetic cubic face-centered γ phase with a lattice parameter of $5.16 \text{ \AA}$ (valency 3.06) to the non magnetic cubic face-centered α phase with a lattice parameter of $4.85 \text{ \AA}$ (valency 3.67) is well known⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾. The α -Cerium is not superconducting above 0.3°K up to 10 Kbar⁽¹⁷⁾. But, superconductivity has been recently detected in a high pressure phase at pressures higher than 50 Kbar⁽¹⁸⁾. T_c is shifted from 1.5°K at 50 Kbar to 1.3°K at about 100 Kbar.

At normal pressure and low temperatures the analysis of the experimental results is difficult because Cerium is composed by two phases α and β . But, any way, the electronic specific heat constant of the α phase is anomalously large, varying from $21 \text{ mJ/mole}^\circ\text{K}^2$ ⁽¹⁹⁾ to $57.5 \text{ mJ/mole}^\circ\text{K}^2$ ⁽²⁰⁾. Similarly, the magnetic susceptibility at normal pressure and 20°K has a very large value of $2 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ ⁽²¹⁾. These results indicate a large density of states and even a large exchange-enhancement factor due to the strong 4f character at the Fermi level⁽²²⁾.

Experiments at high pressure show that the 4f level goes further from the Fermi level with pressure. At 11 kbar and low temperatures, Cerium contains only the α phase and the electronic specific heat constant is $11.3 \text{ mJ/mole}^\circ\text{K}^2$, value which is very

close to those of the normal rare-earths with a valency of 3⁽¹⁷⁾. Furthermore, at room temperature, the lattice parameter of the α phase decreases continuously from 4.85 Å at 7 Kbar to 4.73 Å at 50 Kbar. Then Cerium undergoes another apparently discontinuous transition from the c.f.c. α phase to another c.f.c. α' phase with a lattice parameter of 4.66 Å which then remains constant with pressure up to 80 Kbar⁽²³⁾ (fig.2). According to the theoretical model developed for Cerium, the 4f level which is below the Fermi level in γ -Cerium, is above the Fermi level in α -Cerium. The 4f level is just above the Fermi level at 7 Kbar (from 0.05 eV to 0.1 eV) and is shifted further from the Fermi level for higher pressure. At 50 Kbar, in α phase, the 4f level is far from the Fermi level, at a distance of a few tenths of eV. In the transition from the α phase to the α' phase, the 4f level is then shifted further again and, in the α' phase, there remains practically no 4f character. In the α' phase, Cerium behaves as a "normal" metal with 4 conduction electrons and without any 4f character at the Fermi level. This is checked by the fact that the lattice parameter is constant in the α' phase. So, superconductivity appears in Cerium when it has no more 4f character and T_c decreases slowly with pressure as in normal metals.

c) ALLOYS CONTAINING GADOLINIUM AND CERIUM IMPURITIES.

Another experimental result which checks that the 4f level increases with respect to the Fermi level in rare-earth elements is the effect of Gadolinium and Cerium impurities on the pressure dependence of the critical temperature of Lanthanum⁽²⁴⁾ or of the compound La Al_2 ⁽²⁵⁾. These alloys are magnetic. The effect of Gadolinium is independent of the pressure, i.e. $\left| \frac{dT_c}{dp} \right|$ is constant with pressure, while the effect of Cerium increases with pressure, i.e. $\left| \frac{dT_c}{dp} \right|$ increases by a factor 2 under a 10 Kbar pressure (fig.

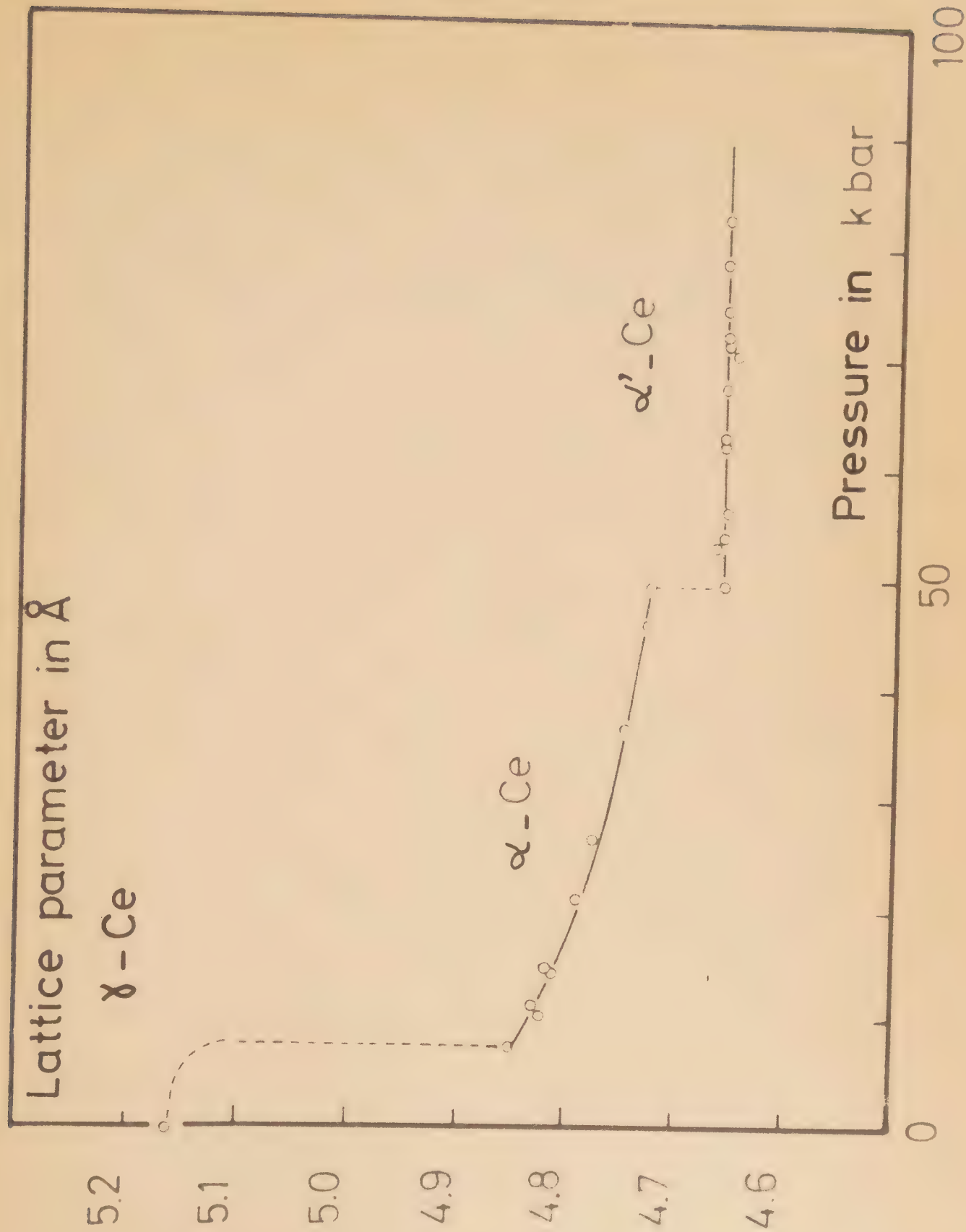


Fig: 2

3). The theoretical explication has been given elsewhere⁽²⁶⁾ and will be discussed in the following. This comparison between alloys and pure metal is not uncorrect, because overlapping between 4f states relative to different sites in pure rare-earths is generally negligible. So, the study of La-Ce and La-Gd alloys checks that the 4f level increases with respect to the Fermi level under pressure. The result is similar for LaAl_2 based alloys.

* * *

III. THE THEORETICAL MODEL

The theoretical model we present here is adapted to the case of non magnetic Cerium and Lanthanum for which we assume a small 4f character. The main points of the model are :

-i) In pure rare-earth metals, the 4f states are well localized and overlapping between states relative to different sites is negligible. The "natural" 4f band width (without mixing) is then assumed to be zero.

-ii) The width of the 4f band is then due only to the mixing between the localized and the conduction electrons.

-iii) We treat the conduction electrons without any distinction between the s, p and d electrons.

-iv) We use the Anderson Hamiltonian with a localized state on each site⁽²⁷⁾⁽¹⁶⁾. If $a_{sk\sigma}^+$ is the creation operator for conduction electron of momentum k and spin σ and $b_{jm\sigma}^+$ the creation operator for a localized electron on the site R_j , with an angular momentum component m and spin σ , the Hamiltonian is :

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{sk\sigma} + \sum_j \epsilon_0 \sum_{m,\sigma} n_{jm\sigma} + \sum_j \sum_{k,m,\sigma} (V_{kjm} a_{sk\sigma}^+ b_{jm\sigma} + \text{H.c.}) + H_{ff} \quad (1)$$

where :

$$H_{ff} = \sum_j \left\{ U \sum_{m,m'} n_{jm\uparrow} n_{jm'\downarrow} + \frac{U-J}{2} \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} n_{jm\sigma} n_{jm'\sigma} - J \sum_{m \neq m'} b_{jm\uparrow}^+ b_{jm\downarrow} b_{jm'\downarrow}^+ b_{jm'\uparrow} \right\} \quad (2)$$

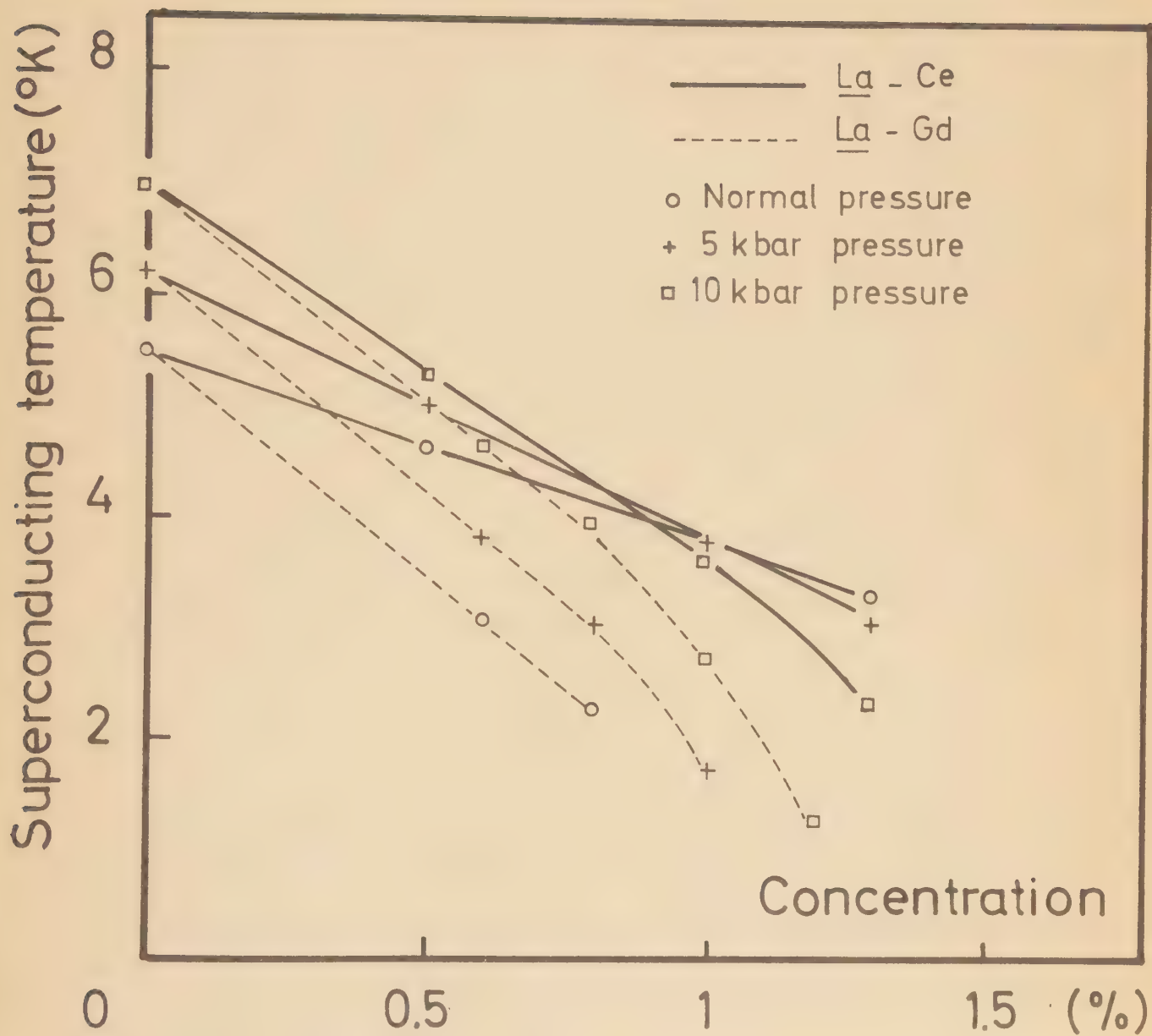


Fig: 3

All the energies are measured from the Fermi level. The coefficient V_{kjm} is :

$$V_{kjm} = e^{-ikR_j} V_{km} \quad (3)$$

and the matrix element V_{km} is proportional to the spherical harmonic $Y_3^m(\theta_K, \phi_K)$, as usual.

-v) As we are interested only in the one electron states, we use here the Hartree-Fock approximation. So, we can use only the three first terms in the Hamiltonian and include H_{ff} in the definition of ϵ_0 . In the following, ϵ_0 will be understood as a renormalized energy, taking into account the term H_{ff} in the Hamiltonian.

-vi) Because of the periodicity of the metal, it is useful to build up a linear combination of the localized states, i.e. to introduce the creation operator :

$$a_{mk\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikR_j} b_{jm\sigma}^+ \quad (4)$$

N is the number of atoms in the considered volume. We have N localized states (for each m and σ) and then only N operators $a_{mk\sigma}^+$ exist. So, the values of k we can consider, when treating the localized electrons, have to be limited to a Brillouin zone.

In a Brillouin zone, with the preceeding approximation, the Hamiltonian becomes :

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \{ \epsilon_k n_{sk\sigma} + \epsilon_0 \sum_m n_{mk\sigma} + \sum_m \sqrt{N} (V_{km} a_{sk\sigma}^+ a_{mk\sigma} + H.c.) \} \quad (5)$$

where :

$$n_{mk\sigma} = a_{mk\sigma}^+ a_{mk\sigma}$$

In fact, we should have terms like $\sum_g V_{km} a_{sk+g\sigma}^+ a_{mk\sigma}$, where g is a vector of the reciprocal lattice, but they are not important far from the zone boundary and we can neglect them here.

This Hamiltonian is easily diagonalizable and gives rise to 8 energy curves :

$$H_0 = \sum_{\alpha=1}^8 \sum_{k,\sigma} \epsilon_{\alpha k} n_{\alpha k\sigma} \quad (6)$$

where :

$$n_{\alpha k\sigma} = a_{\alpha k\sigma}^+ a_{\alpha k\sigma}$$

and the operator

$$a_{\alpha k\sigma}^+ = \langle sk | \alpha k \rangle a_{sk\sigma}^+ + \sum_m \langle mk | \alpha k \rangle a_{mk\sigma}^+ \quad (7)$$

creates an electron in the α^{th} energy curve.

Six energy curves are degenerate and remain at the energy ϵ_0 . The two other curves have energies :

$$\epsilon_{\alpha k} = \frac{1}{2} \{ \epsilon_{sk} + \epsilon_0 \pm \sqrt{(\epsilon_{sk} - \epsilon_0)^2 + 4N \sum_m |V_{mk}|^2} \} \quad (8)$$

as shown in the figure 4. $\epsilon_{1k}(\epsilon_{2k})$ corresponds to the $-(+)$ sign in the equation (8).

As V_{km} is proportional to the spherical harmonic $Y_3^m(\theta_K, \phi_K)$, the sum $\sum_m |V_{mk}|^2$ is independent of m . We can write it :

$$\sum_m |V_{km}|^2 = 7|V|^2 \quad (9)$$

In order to compute the density of states in bands 1 and 2, we should sum over the values of k in the considered Brillouin zone and the result will depend strongly on the metal structure.

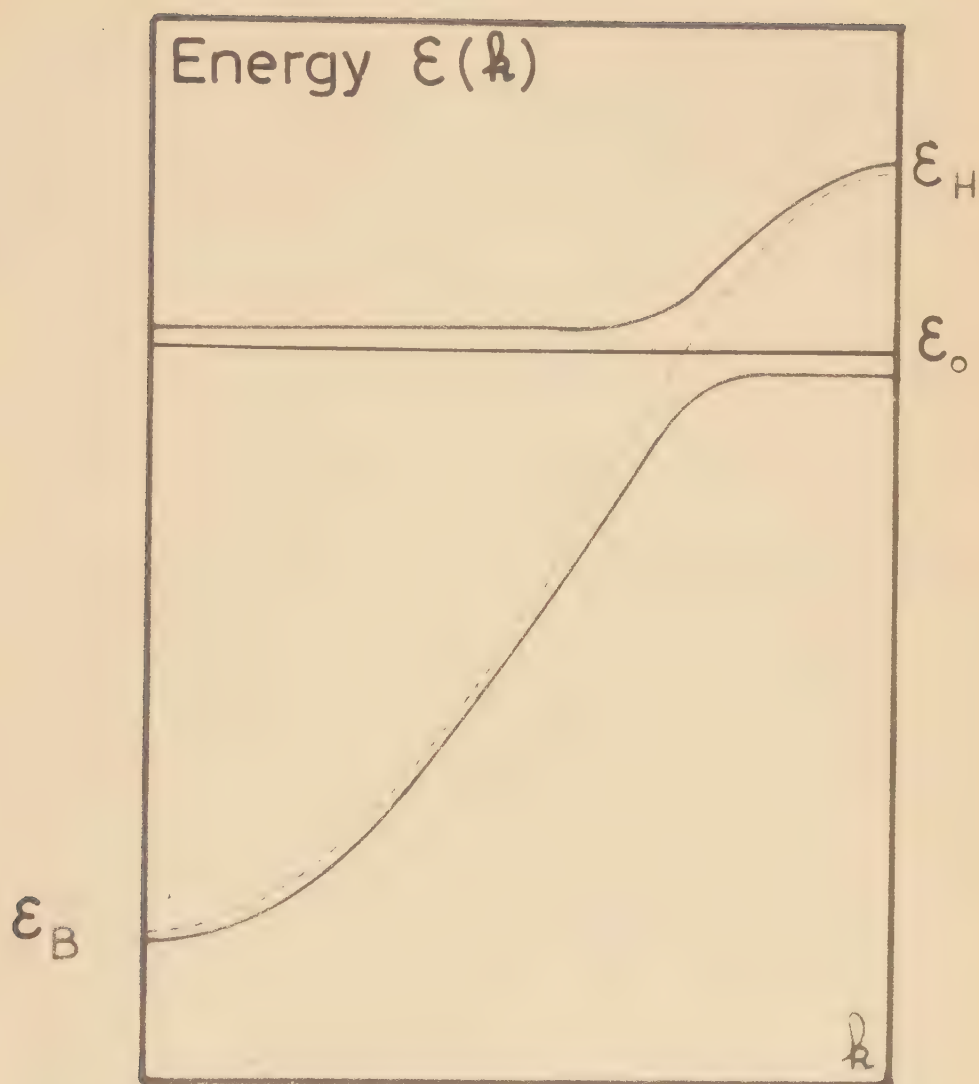


Fig: 4

But, for energies far from ϵ_0 , the sum can be replaced by an integral. So, the total density of states is given by :

$$g_t(\epsilon) = g_s(\epsilon) + g_f(\epsilon) \quad (10)$$

$g_s(\epsilon)$ is the density of states of the initial conduction band which we assume constant around the Fermi level. $g_f(\epsilon)$ is the extra density of states introduced by the 4f levels and is given by (for one spin direction) :

$$g_f(\epsilon) = \frac{7}{\pi} \frac{N \Gamma}{(\epsilon - \epsilon_0)^2} \quad (11a)$$

with :

$$\Gamma = \pi g_s |V|^2 \quad (11b)$$

Γ is the classical width of the 4f level in the Hartree-Fock theory of resonant scattering.

The form (11a) of the 4f density of states is valid for energies far from ϵ_0 . In fact, the density of states $g_f(\epsilon)$ does not present a divergence at ϵ_0 but rather a small gap, as it has been shown previously in some physical cases⁽¹⁶⁾.

Whatever the detailed shape of $g_f(\epsilon)$ be, the total integral over all the energies and all the bands (including the six degenerate states at ϵ_0) is equal to $7N$.

But, any way, for the study of Lanthanum and the non magnetic Cerium, we are interested in the influence of a 4f band far above the Fermi level, i.e. for $\epsilon_0 \gg \Gamma$; so we can use the approximative form (11a) of $g_f(\epsilon)$. In this case, the number of 4f electrons per atom (for one spin direction) is :

$$n = \frac{7}{\pi} \frac{\Gamma}{\epsilon_0} \quad (12)$$

So, the valency (or the total number of conduction electrons) is $3-2n$ for Lanthanum and $4-2n$ for non magnetic Cerium.

IV. THE SUPERCONDUCTING STATE

a) GENERAL CONSIDERATIONS.

Theories of superconductivity for metals with overlapping bands have been described since a long time, assuming different pairings⁽²⁸⁾. A mechanism for superconductivity in Lanthanum or Uranium has been suggested by different authors⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾. They assume the existence of a 4f level above the Fermi surface, which gives rise to superconductivity. In their description, the 4f electrons participate to the superconductivity mechanism, and, in order to explain the pressure dependence of T_c , they assume that the 4f level goes closer to the Fermi level by increasing pressure.

In this paper, we explain only the pressure dependence of T_c by a model opposite to those previously developed. Because of the localization of the 4f electrons, only conduction electrons are assumed to participate to the superconductivity mechanism. On the contrary, the 4f character tends to break Cooper pairs and to inhibit superconductivity. When the pressure increases, all the effects of conduction electrons do not depend strongly on pressure, while the distance between the 4f level and the Fermi level increases.

In this paper, we do not present any explanation of the mechanism which gives rise to superconductivity in Lanthanum, except that it is due only to s, p and d conduction electrons. Is the mechanism a classical one involving exchange of phonons or another one, for example related to the presence of d electrons? We think it is impossible to answer presently these questions.

However, we present here answers to possible objections to our model. The first objection is the great similarity between

Yttrium and Lanthanum. Lanthanum is superconducting, while Scandium and Yttrium in the same column of the periodic table are not. However, we can say that, when one goes from 3d to 4d and 5d series, the d electrons are less localized and the d-d Coulomb integral is smaller. This fact tends to prevent the magnetism and favour the superconductivity. For example, in the same column, Co(3d) is magnetic, Rh(4d) is not magnetic and not superconducting and Ir(5d) is superconducting. So, the argument of similarity between Yttrium and Lanthanum does not seem to be a good one against the model developped here.

The second objection is again the similarity between Lanthanum and Lutetium, at the end of the rare-earth series. Lutetium is not superconductor above 0.3°K ⁽³⁰⁾⁽³¹⁾. Because of the great similarity of the conduction band of Lanthanum and Lutetium, it seems, at first sight in our model, rather puzzling that Lutetium is not superconductor. A possible explanation of the lack of superconductivity in Lutetium can be given by assuming also a small 4f character in Lutetium which prevents superconductivity. We will go back to this point later.

So, we present here an explanation of the pressure dependence of T_c , but the reason for which Lanthanum is superconducting seems presently an open question.

b) THE MODEL FOR SUPERCONDUCTIVITY.

The main assumptions of the model are :

-i) Only conduction electrons (s, p, d electrons) participate to the mechanism giving rise to superconductivity. 4f electrons do not participate to it, because of their strong localization.

-ii) When pressure increases, the distance between the 4f level and the Fermi level increases and the 4f character (or the number $2n$ of 4f electrons) decreases. At very high pressure (let us say 100 Kbar for Lanthanum or in the α' phase for Cerium), no 4f character remains : be T_{co} the critical temperature for this limiting case corresponding to a "normal" metal without 4f character.

-iii) To describe the pressure effect on T_c , we use here the B.C.S. model, with two parameters, the negative coupling constant λ and a cut-off energy ω_D , which is not necessarily the Debye frequency. For reasons of calculations, we do take ω_D equal to the Debye frequency and we can always choose a λ (eventually depending on ω_D) which gives the correct result.

-iv) The one-electron states are coupled to build the superconducting pairs⁽³²⁾⁽³³⁾. A different coupling to be calculated self-consistently should give rise to a gap varying with the same periodicity of the crystal . It does not seem physical and should not affect very much the final result.

Then we work with the reduced Hamiltonian :

$$H = H_0 + H_S \quad (13)$$

H_0 is given by (1) and H_S is :

$$H_S = \sum_{\alpha, \beta=1}^8 \sum_{k, k'} \lambda_{\alpha k, \beta k'} a_{\alpha k \uparrow}^+ a_{\alpha -k \downarrow}^+ a_{\beta -k' \downarrow} a_{\beta k' \uparrow} \quad (14)$$

The superconducting ground state is described by the B.C.S. like wave-function :

$$\psi = \sum_{\alpha=1}^8 \prod_k (u_{\alpha k} + v_{\alpha k} a_{\alpha k \uparrow}^+ a_{\alpha -k \downarrow}^+) |0\rangle \quad (15)$$

where $|0\rangle$ is the vacuum.

Averaging over the directions of k , we find a coupling constant $\lambda(\epsilon, \epsilon')$ function of the energies ϵ and ϵ' of the two pairs and given by :

$$\lambda(\epsilon, \epsilon') = \begin{cases} \lambda \frac{g_s(\epsilon)g_s(\epsilon')}{g_t(\epsilon)g_t(\epsilon')} + \frac{U}{7N} \frac{g_f(\epsilon)g_f(\epsilon')}{g_t(\epsilon)g_t(\epsilon')} & \text{for } |\epsilon|, |\epsilon'| < \omega_D \\ \frac{U}{7N} \frac{g_f(\epsilon)g_f(\epsilon')}{g_t(\epsilon)g_t(\epsilon')} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (16)$$

The equation for the gap is then :

$$\Delta(\epsilon) = - \int d\epsilon' g_t(\epsilon') \lambda(\epsilon, \epsilon') \Delta(\epsilon') \frac{1 - 2f(E')}{2E'} \quad (17)$$

where $f(E)$ is the Fermi-Dirac function and :

$$E^2 = \epsilon^2 + \Delta^2(\epsilon)$$

It is obvious that here we cannot neglect the energy dependence of $\Delta(\epsilon)$ and $\lambda(\epsilon, \epsilon')$. We can nevertheless solve this system, setting :

$$\Delta(\epsilon) = \begin{cases} \frac{g_s(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \Delta_s + \frac{g_f(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \Delta_f & \text{for } |\epsilon| < \omega_D \\ \frac{g_f(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \Delta_f & \text{otherwise} \end{cases} \quad (18)$$

It is now possible and consistent to assume Δ_s and Δ_f independent of the energy.

The equations for the gap become :

$$\Delta_s = - \lambda \{ K_{ss} \Delta_s + K_{sf} \Delta_f \} \quad (19a)$$

$$\Delta_f = - \frac{U}{7N} \{ K_{fs} \Delta_s + K_{ff} \Delta_f \} \quad (19b)$$

where

$$K_{ss} = \int_{-\omega_D}^{+\omega_D} \frac{g_s^2(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (20a)$$

$$K_{sf} = K_{fs} = \int_{-\omega_D}^{+\omega_D} \frac{g_s(\epsilon)g_f(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (20b)$$

$$K_{ff} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g_f^2(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (20c)$$

In order to compute these kernels, we are referring to the physical problem we are considering, which corresponds to $\epsilon_0 \gg \Gamma, \omega_D$. In this limit, the two first kernels can be approximated by :

$$K_{ss} = \frac{g_s^2(0)}{g_t(0)} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (21a)$$

$$K_{sf} = K_{fs} = \frac{g_s(0)g_f(0)}{g_t(0)} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (21b)$$

This approximation is no more valid for K_{ff} , but, as it is shown in the Appendix, it is possible to write :

$$K_{ff} = \tilde{K}_{ff} + \frac{g_f^2(0)}{g_t(0)} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (22)$$

where $\tilde{K}_{ff}$ is practically independent of the temperature, both in the normal and superconducting state. In the limiting case we consider here :

$$\tilde{K}_{ff} \approx \frac{7N}{2\epsilon_0} \quad (23)$$

If we define an effective Coulomb integral :

$$U_{\text{eff}} = \frac{U/7N}{1 + (U/7N)\tilde{K}_{\text{ff}}} \quad (24)$$

the system (19) can be reduced to :

$$\Delta(0) = - \left\{ \lambda \frac{g_s^2(0)}{g_t(0)} + U_{\text{eff}} \frac{g_f^2(0)}{g_t(0)} \right\} \Delta(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\varepsilon \quad (25)$$

Let us remark that, in the physical case considered here, $U \gg \varepsilon_0$, because U is of order 10 eV and ε_0 some tenths of eV. So, for $U \gg \varepsilon_0$, U_{eff} reduces to :

$$U_{\text{eff}} \approx K_{\text{ff}}^{-1} \approx \frac{2\varepsilon_0}{7N} \quad (26)$$

c) THE CRITICAL TEMPERATURE.

At the critical temperature, we can put $E = \varepsilon$ in formula (25). So, as usual :

$$\int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(\varepsilon)}{2\varepsilon} d\varepsilon = \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} \quad (27)$$

the equation for the gap is :

$$1 = \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} \frac{g_s^2(0)}{g_t(0)} \left\{ |\lambda| - \left(\frac{g_f(0)}{g_s(0)} \right)^2 U_{\text{eff}} \right\} \quad (28)$$

Introducing the critical temperature T_{co} of the "normal" metal without 4f character :

$$\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{\text{co}}} = \frac{1}{|\lambda| g_s(0)} \quad (29)$$

The critical temperature T_c is given by :

$$\ln \frac{T_c}{T_{co}} = \frac{g_f(0)}{g_t(0)} \ln \frac{T_c}{1.14 \omega_D} \{1 + g_f(0)U_{eff} \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}\} \quad (30)$$

The result (30) is close to that obtained for dilute alloys containing transition metal impurities⁽³⁴⁾.

The formula (30) can be also written :

$$\ln \frac{T_{co}}{T_c} = \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}} \frac{g_f(0)\{1 + g_f(0)U_{eff} \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}\}}{g_s - g_f^2(0)U_{eff} \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}} \quad (31)$$

Using the value (26) for U_{eff} and the value (11a) for $g_f(0)$ one obtains :

$$\ln \frac{T_{co}}{T_c} = \alpha \frac{7\pi \frac{\epsilon_o}{\Gamma} + 14\alpha}{\pi^2 \beta \left(\frac{\epsilon_o}{\Gamma}\right)^3 - 14\alpha} \quad (32)$$

So we obtain a curve giving $\frac{T_{co}}{T_c}$ as a function of $\frac{\epsilon_o}{\Gamma}$, with the two parameters :

$$\alpha = \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}$$

$$\beta = g_s \cdot \Gamma$$

Using the formula (12), we can obtain directly $\frac{T_{co}}{T_c}$ as a function of the number n of 4f electrons :

$$\ln \frac{T_{co}}{T_c} = \alpha \frac{7\pi n^2 + 2\alpha\pi n^3}{49\beta - 2\alpha\pi n^3} \quad (33)$$

The formula (33) gives $\frac{T_c}{T_{co}}$ as a function of n . It is important to remark that α does not vary very much with the choice of T_{co} . As one cannot know the precise value of T_{co} in Lanthanum, it is important that the final result does not depend very much of the choice of T_{co} . On the contrary, β varies with Γ and it is important to make calculations with different values of Γ . At last, for very small values of n ($n \rightarrow 0$), the formula reduces to :

$$\ln \frac{T_{co}}{T_c} \approx \frac{\alpha \pi}{7 \beta} n^2$$

We present, in the figure 5, the theoretical curves giving $\frac{T_c}{T_{co}}$ as a function of n or $\frac{\epsilon_0}{\Gamma}$ with two values of $\Gamma = 0.01$ eV and 0.02 eV and for the two following sets of parameters :

- The first set of parameters will correspond to Lanthanum :
 $\omega_D = 142^\circ K$, $T_{co} = 12^\circ K$, $g_s = 1.9$ st/eV at. So, $\alpha = 2.6$
and $\beta = 0.019$ and 0.038 .
- The second set of parameters will correspond to Cerium :
 $\omega_D = 158^\circ K$, $T_{co} = 1.5^\circ K$, $g_s = 2.2$ st/eV at. So, $\alpha = 4.8$
and $\beta = 0.022$ and 0.044 .

We will go back to these results in the last part of the paper.

We go back to the formula (30) to look to its physical meaning . If we introduce the ratio of the unperturbed effective mass m and the effective mass $m^*(\epsilon)$ of electrons at energy ϵ :

$$\frac{m}{m^*(\epsilon)} \approx \frac{g_s(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \quad (34)$$

The formula for the critical temperature can be written as :

$$\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} = \frac{m^*(0)}{m \lambda_{eff} g_s(0)} \quad (35)$$

where :

$$\lambda_{eff} = |\lambda| - \left(\frac{g_f(0)}{g_s(0)} \right)^2 U_{eff} \quad (36)$$

The formula (30) is similar to that previously found in the case of alloys⁽³³⁾. There are also two effects, the effective mass enhancement effect and the modification of the effective interaction between the two mates of a pair due to the Coulomb repulsion (change from $|\lambda|$ to λ_{eff}).

Let us remark that U_{eff} is not the same as the effective value of the Coulomb repulsion for an isolated impurity, i.e. the t matrix relative to the scattering of two electrons localized on the same site.⁽³⁴⁾ In the case of a pure metal, there is also a "non local" character in U_{eff} due to the model we use here.

d) THE ISOTOPE EFFECT.

In this paper, we can only deduce the effect of 4f electrons on the isotope effect of the metal. We call α_0 the parameter of the classical law :

$$T_{co} M^{\alpha_0} = C^{te} \quad (37)$$

for the "normal" metal without 4f character and α the parameter of the same law for the metal. One has :

$$\frac{\delta T_{co}}{T_{co}} = 2\alpha_0 \frac{\delta \omega_D}{\omega_D} \quad (38a)$$

$$\frac{\delta T_c}{T_c} = 2\alpha \frac{\delta \omega_D}{\omega_D} \quad (38b)$$

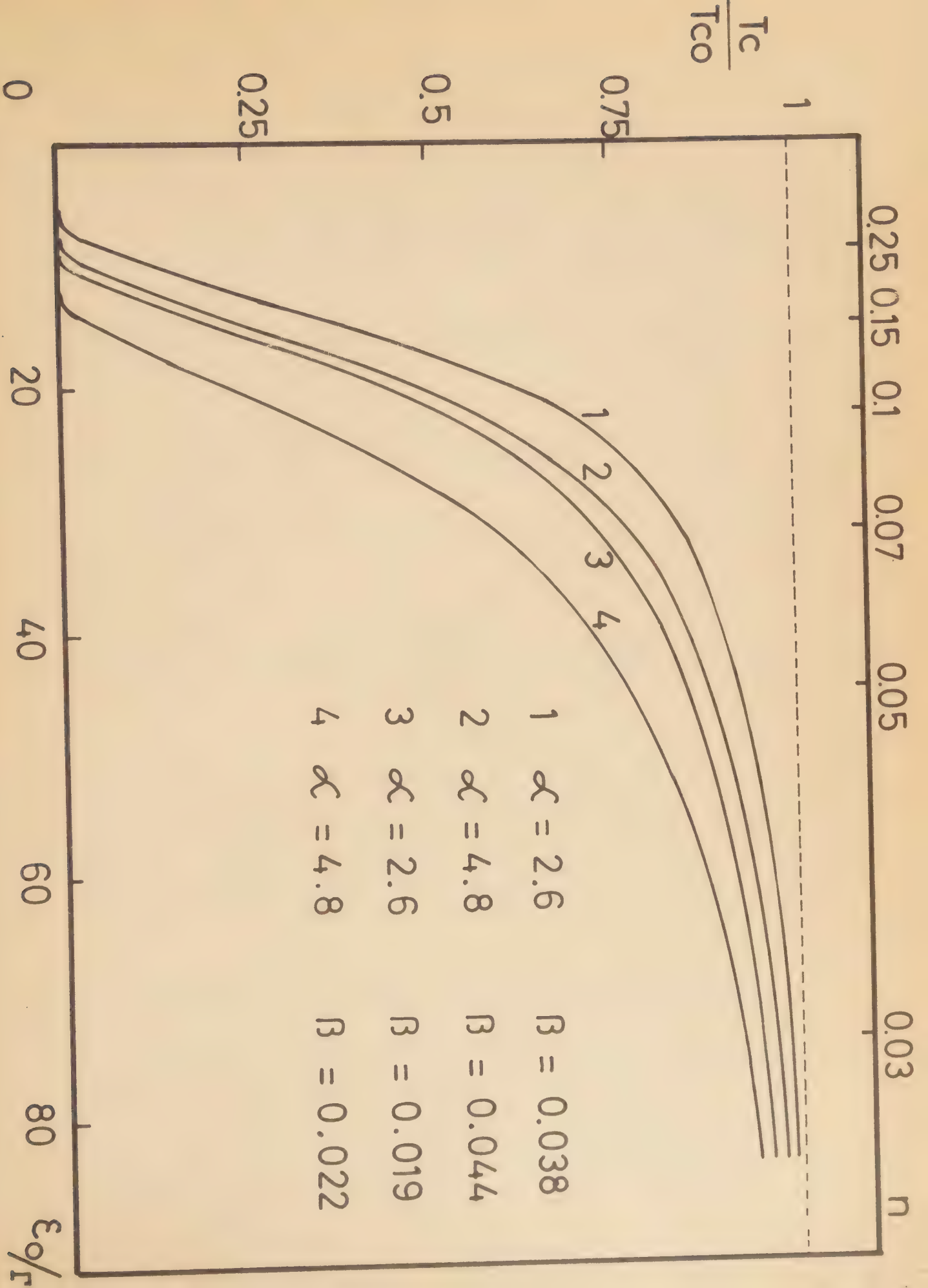


Fig. 5

We can write again equation (30) as :

$$1 = \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} \frac{g_s(0)}{g_t(0)} \left[\frac{1}{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}} - \frac{g_f^2(0)}{g_s(0)} U_{eff} \right] \quad (39)$$

The appendix gives the calculation of the derivative of U_{eff} with respect to ω_D :

$$\frac{\delta U_{eff}}{\delta \omega_D} = \frac{g_f^2(0)}{g_t(0)} U_{eff}^2 \frac{1}{\omega_D} \quad (40)$$

So, the parameter α is given as a function of α_0 by :

$$\alpha - \frac{1}{2} = (\alpha_0 - \frac{1}{2}) \frac{g_s(0)}{g_t(0)} \left(\frac{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c}}{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{g_f^4(0)}{g_t^2(0)} U_{eff}^2 \left(\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}} \right)^2 \right] \quad (41)$$

The last term is generally negligible. We can then conclude that the effect of the 4f electrons is not very important, just enhancing a little the isotope effect anomaly. As there are actually no available experiments in Lanthanum and Cerium, this calculation cannot be checked by comparison with the experiment.

e) SUPERCONDUCTING PROPERTIES BELOW THE CRITICAL TEMPERATURE.

The temperature dependence of the energy gap is given implicitly by the equation (25) which becomes :

$$1 = \lambda_{eff} \frac{g_s^2(0)}{g_t(0)} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\varepsilon \quad (42)$$

E depends on ϵ through the energy dependent gap $\Delta(\epsilon)$. It is consistent with our approximations to neglect this dependence in the integral appearing in equation (42) and take :

$$E^2 \approx \epsilon^2 + \Delta^2(0)$$

This approximation is consistent at this step of the calculation, but should have given misleading results, if we had done it at the beginning of the calculation.

It is easy to show that all the thermodynamic properties, specific heat and critical field, as well as the temperature dependence of the zero energy gap satisfy the correspondent laws obtained in the B.C.S. theory.

Furthermore, at all temperatures :

$$\Delta_s = \frac{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c}}{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}} \Delta(0) \quad (43a)$$

$$\Delta_f = \left[\frac{g_t(0)}{g_f(0)} - \frac{g_s(0)}{g_f(0)} \frac{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c}}{\ln \frac{1.14 \omega_D}{T_{co}}} \right] \Delta(0) \quad (43b)$$

where Δ_f is always negative.

f) THE EFFECT OF MAGNETIC RARE-EARTH IMPURITIES ON THE PRESSURE DEPENDENCE OF T_c .

A magnetic impurity which gives rise to a localized spin $\vec{S}$ on impurity site interacts with the spins of the conduction

electrons $\vec{s}$ by the interaction Hamiltonian :

$$H = - J \vec{s} \vec{S} \quad (44)$$

If the impurity is a rare-earth atom, the interaction Hamiltonian is more complicated⁽³⁵⁾ but, here, for sake of simplicity, we make the discussion with (44).

In principle, there are two mechanisms contributing to the value of J ⁽²⁶⁾.

-i) The normal exchange scattering mechanism, which gives a positive and almost pressure independent value J_1 for J ⁽³⁶⁾.

-ii) The resonant scattering mechanism, which gives a negative value J_2 for J ⁽³⁷⁾ :

$$J_2 = - 2 \frac{|V_{kf}|^2}{|\epsilon_0|} \quad (45)$$

ϵ_0 is the position of the 4f state of the impurity (relative to the Fermi level). The formula (45) is valid when U is much larger than ϵ_0 and ϵ_0 not too small compared to V_{kf} . In the case of magnetic impurities ϵ_0 is negative and $|\epsilon_0|$ decreases when the pressure increases.

In general, the two mechanisms described here contribute to the value of J :

$$J = J_1 + J_2 \quad (46)$$

The variation of the superconducting temperature with the concentration c of magnetic impurities is given by⁽³⁸⁾ :

$$\frac{dT_c}{dc} = - \frac{\pi^2}{8} g(0) S(S+1) J^2 \quad (47)$$

$g(0)$ is the density of states at the Fermi level, for the electrons which contribute to the superconductivity. In the case of Lanthanum-based alloys, we could have :

$$g(0) = \frac{m}{m^*(0)} g_s(0) \quad (48)$$

* *
*

V. COMPARISON WITH EXPERIMENTS

a) LANTHANUM.

In order to check the theoretical model, we insert the experimental values of T_c in formula (33) or in the curves 1 and 3 of the figure 5 and deduce ϵ_0 , $g_f(0)$ and n . The table 1 summarizes the results obtained. We have taken $\omega_D = 142^\circ\text{K}$, $T_{co} = 12^\circ\text{K}$ and $g_s = 1.9$ st/eV at. for one spin direction, in order to obtain, at normal pressure, a total density of states equal to the value given by specific heat measurements, i.e. $11.5 \text{ mJ/mole}^\circ\text{K}^2$ for the electronic specific heat constant⁽¹⁰⁾. The calculations of the table 1 have been done for two values of Γ : 0.01 eV and 0.02 eV. As we have pointed out in the theoretical part, the choice of T_{co} does not change the final result very much, which is fortuitous because T_{co} , estimated by extrapolation from the experimental data, has an uncertainty of order $\pm 1^\circ\text{K}$. On the contrary, the quantitative result changes with Γ , and we have chosen two reasonable values of Γ which have been previously used in the case of rare-earths⁽¹⁶⁾.

According to the table 1, the value of $g_f(0) \sim 0.5$ st/eV at. for one spin direction, ϵ_0 of order 0.25 eV and n of order 0.12 at normal pressure in Lanthanum are in good agreement with the preceeding assumption of a small 4f character at the Fermi level. The results for $\Gamma = 0.01$ eV seem better, because the theoretical valency equal to $3-2n$ is closer to 3. A theoretical valency of 2.78 at normal pressure is consistent with the fact that the compressibility of Lanthanum is greater than the values of normal "trivalent" rare-earths. The variation $d\epsilon_0 = 0.16$ eV (for $\Gamma = 0.01\text{eV}$) under a 40 Kbar pressure is of order the one obtained in the case

of Cerium⁽¹⁶⁾.

As shown in the theoretical part, the specific heat discontinuity at the critical temperature and the relation between the gap and the critical temperature do not deviate from the B.C.S. laws. These results are in good agreement with the present experimental data. There are no available experimental data on the isotope effect of Lanthanum.

Thus, we can account satisfactorily for the pressure dependence of T_c in Lanthanum, with reasonable values of the parameters, provided the two basic assumptions of the model : a small 4f character at normal pressure and a high value T_{co} of the superconducting temperature for the metal without 4f electrons. As we have already pointed out in the preceeding parts, the first assumption has not yet been verified completely by experiment and the second one has not yet been explained theoretically.

b) CERIUM.

The case of Cerium is simpler at least for superconductivity. In the α' phase, above 50 Kbar, there remains no 4f character. In the theoretical model developped here, the critical temperature in the α' phase corresponds to T_{co} . It is consistent with the model that T_{co} remains roughly independent of pressure between 50 and 100 Kbar, exactly as the lattice parameter. In the α phase, below 50 Kbar, there remains a 4f character, till the $\alpha \rightarrow \alpha'$ transition. A manner of checking the model is to deduce a theoretical superconducting temperature T_c smaller than the lowest experimentally observed temperature, i.e. 1.3°K at 50 Kbar and 0.3°K at 10 Kbar. The value of T_c is directly obtained from the curves 2 and 4 of the figure 5, using $\omega_D = 158^\circ\text{K}$, $T_{co} = 1.5^\circ\text{K}$, $g_s = 2.2 \text{ st/eV}$ at. and two values of $\Gamma = 0.01 \text{ eV}$ and 0.02 eV ⁽¹⁹⁾.

T A B L E 1

Values of $g_f(0)$, ϵ_o and n deduced from the experimental value of T_c for Lanthanum (with $\omega_D = 142^\circ\text{K}$, $T_{co} = 12^\circ\text{K}$, $g_s = 1.9 \text{ st/eV at.}$)

Pressure (Kbars)		0	10	20	30	40
$T_c(\text{exp})$ ($^\circ\text{K}$)		5.2	6.7	8	8.7	9.3
$\Gamma = 0.01 \text{ eV}$	$g_f(0)$ (st/eV at)	0.54	0.38	0.27	0.22	0.17
	$\epsilon_o(\text{eV})$	0.2	0.24	0.29	0.32	0.36
	n	0.11	0.092	0.078	0.070	0.062
$\Gamma = 0.02 \text{ eV}$	$g_f(0)$ (st/eV at)	0.52	0.37	0.26	0.21	0.17
	$\epsilon_o(\text{eV})$	0.29	0.34	0.41	0.46	0.51
	n	0.15	0.13	0.11	0.098	0.087

The experimental valencies are 3.7 ($n = 0.15$) at 10 Kbar and 3.9 ($n = 0.05$) at 50 Kbar⁽²³⁾. The table 2 gives the value of T_c . In spite of large discrepancies with the choosen value of r , the obtained value for T_c is roughly smaller than the lowest experimentally observed temperature. It would be very interesting to go at lower temperatures and find superconductivity in the α phase. However, the $\alpha \rightarrow \alpha'$ transition at 50 Kbar is apparently a first order one which has not yet been explained and there exists an exchange-enhancement effect in α -Cerium which increases when the pressure decreases⁽²²⁾. So, we must be careful to apply straightforwardly the model in the α phase and the values of T_c given in the table 2 must be considered only as orders of magnitude.

c) ALLOYS CONTAINING GADOLINIUM AND CERIUM IMPURITIES.

The difference of behaviour between La (or LaAl_2) based alloys with Cerium or Gadolinium impurities has been already explained in detail elsewhere⁽²⁶⁾. We remember here rapidly the argument of the explanation :

-i) Gadolinium impurities behave as ions and the resonant scattering mechanism is negligible : J , equal to J_1 , is positive and pressure independent. So there is no Kondo effect and $\frac{dT_c}{dc}$ is independent of the pressure.

-ii) Cerium impurities give rise to a 4f level close to the Fermi level and below to it.

The resonant scattering mechanism is more important than the normal exchange scattering mechanism : J is negative and $|J|$ increases by applying pressure, because $|\epsilon_0|$ decreases. There is a Kondo effect and $\left| \frac{dT_c}{dc} \right|$ increases with pressure.

So, according to the preceeding discussion, we can use in the formula (48) the value $g(0) \sim 1.4 \text{ st/ev at.}$ which seems better than the values used in the preceeding paper⁽²⁶⁾. We neglect the pressure dependence of $g(0)$ which is negligible with respect to the pressure dependence of J for Cerium.

For Gadolinium impurities, we obtain $J_{\text{Gd}} = 0.04 \text{ eV}$, in good agreement with previous calculations⁽³⁶⁾. For Cerium impurities, we take J_1 equal to J_{Gd} and we express J_2 as a function of Γ given by (11b). So, the position of the 4f level of the Cerium impurity is :

$$\frac{\epsilon_0}{\Gamma} = - \frac{2}{\pi g_s |J_2|} \quad (49)$$

The table 3 gives the value of J_{Gd} , J_{Ce} at normal and 10 Kbar pressures and the corresponding values of $\frac{\epsilon_0}{\Gamma}$. The obtained results are similar to those obtained previously⁽²⁶⁾.

The 4f level of Cerium lies at 2Γ below the Fermi level at normal pressure, i.e. at 0.04 eV for $\Gamma = 0.02 \text{ eV}$ for instance. The variation of ϵ_0 for a 10 Kbar pressure is $\frac{\Gamma}{2}$, i.e. 0.01 eV for $\Gamma = 0.02 \text{ eV}$. This variation of the 4f level is roughly five times smaller in La-Ce than in pure Lanthanum or in pure Cerium. However, this is not too surprising, because the two problems are completely different. In the first case, we deal with magnetic impurities and the 4f level goes closer to the Fermi level with pressure ; in the second case, it is a pure non magnetic metal and the 4f goes further from the Fermi level with pressure.

T A B L E 2

Value of T_c for α - Cerium (with $\omega_D = 158^\circ\text{K}$, $T_{co} = 1.5^\circ\text{K}$,
 $g_s = 2.2 \text{ st/eV at.}$)

Pressure (Kbars)	10	50
n	0.15	0.05
T_c ($^\circ\text{K}$) ($\Gamma = 0.01 \text{ eV}$)	0.075	1.12
T_c ($^\circ\text{K}$) ($\Gamma = 0.02 \text{ eV}$)	0.35	1.3

T A B L E 3

Values of the exchange integral J for La-Ce and La-Gd alloys
and the relative position $\frac{\epsilon_0}{\Gamma}$ of the 4f level in La-Ce alloys
(between brackets p are expressed in Kbar).

$J_{\text{Gd}} = J_1$	0.04 eV
$J_{\text{Ce}}(p = 0)$	- 0.10 eV
$J_{\text{Ce}}(p = 10)$	- 0.14 eV
$\frac{\epsilon_0}{\Gamma}(p = 0)$	- 2.4
$\frac{\epsilon_0}{\Gamma}(p = 10)$	- 1.85

VI. C O N C L U S I O N

Thus, we can account satisfactorily for the presence of a superconducting high pressure phase in Cerium and for the pressure dependence of T_c in Lanthanum. The second point requires the assumptions of a small 4f character in Lanthanum at normal pressure and of a high value T_{co} for the superconducting temperature of the "normal" Lanthanum without a 4f character. The first assumption has to be verified in the future by measurements of the physical properties of Lanthanum, such as lattice parameters, specific heat or Pauli paramagnetism at high pressures or by optical or tunneling experiments both at normal or high pressure. The second assumption has to be investigated theoretically in the future.

The last question is to see if the model developped here can be applied to other elements. The cases we present here are only conjectural in the present experimental situation. The first case is in Lutetium, the last rare-earth metal, which is not magnetic and not superconducting above $0.3^\circ\text{K}^{(31)}$. Lutetium has apparently the same band structure of conduction electrons as Lanthanum. So, Lutetium would be superconductor, except if there exists a small 4f character, as in Lanthanum, which inhibits superconductivity ; the 4f level would be below the Fermi level and not too far from it and the valency $3 + 2n$ a little larger than 3. In order to have a non superconducting Lutetium, its 4f character would have to be a little larger than the 4f character in Lanthanum and, in those conditions, Lutetium would have to become magnetic at very high pressures. The case of Lutetium is actually completely conjectural, because it has not even been proved experimentally that Ytterbium, the element before Lutetium, became magnetic above 40 Kbar.

Barium, the element before Lanthanum, is not a rare-earth metal and is divalent with two 6s electrons. It gets two phase transformations, one at 55 Kbar and another one at 140 Kbar⁽³⁹⁾. At 55 Kbar, it becomes superconducting with a T_c somewhat lower than 1.3°K. Then T_c increases sharply with pressure and, at 140 Kbar, T_c is approximatively 5°K. The behaviour of T_c is similar to that of Lanthanum, but, in the present situation, it is difficult to apply the model developped here to such a non rare-earth metal.

The last case is α -Uranium in the series of actinides. α -Uranium is not a bulk superconductor above 0.1°K at normal pressure and is superconductor with a T_c of 2.3°K at 10 Kbar⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. The properties of α -Uranium are not well known and those we know seem rather puzzling. The isotope effect is very anomalous, since T_c varies as $M^{2(42)}$. The electronic specific heat coefficient increases by 18 % for a pressure of 10 Kbar⁽⁴⁰⁾. And furthermore, the change of atomic volume is somewhat smaller than 2 % for a 20 Kbar pressure⁽⁴¹⁾. So, the experimental situation is not clear and also a theoretical model for α -Uranium would be not simple, because one has to deal with complex and probably hybridized 7s, 6d and 5f bands.

So, we have presented here an explanation of the anomalous behaviours of Lanthanum and Cerium, the other cases remaining presently unclear.

* *
*

A P P E N D I X
CALCULATION OF THE KERNEL K_{ff}

If, when calculating the kernel K_{ff} :

$$K_{ff} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g_f^2(\epsilon)}{g_t(\epsilon)} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (A1)$$

one uses the density of states (11a), a divergent result is found. Since, in our limiting case $\epsilon_0 \gg \Gamma$, it is possible to check that the result is practically independent of the detailed shape of the density of states for energies near ϵ_0 , we can use a reasonable approximation for $g_f(\epsilon)$, which does not give a divergent result. Since :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_f(\epsilon) d\epsilon = 7N \quad (A2)$$

we approximate $g_f(\epsilon)$ by :

$$g_f(\epsilon) \approx \frac{7N\Gamma}{\pi\{(\epsilon - \epsilon_0)^2 + (\Gamma)^2\}} + 6\delta(\epsilon - \epsilon_0) \quad (A3)$$

where the first term is the contribution of the two bands 1 and 2 and the second one the contribution of the six-fold degenerate bands.

Let us start calculating K_{ff} at the critical temperature. The contribution of the six-fold degenerate bands is :

$$6N \frac{1 - 2f(\epsilon_0)}{2\epsilon_0} \approx \frac{6N}{2\epsilon_0}$$

The contribution of the hybridized non degenerate band is :

$$\begin{aligned} \frac{g_f(0)}{g_t(0)} \left[g_f(0) \ln \frac{1.14 \sqrt{\epsilon_o^2 + \Gamma^2}}{T_c} + g_t(0) \frac{\epsilon_o}{\Gamma} \tan^{-1} \frac{\epsilon_o}{\Gamma} \right. \\ \left. - g_s(0) \sqrt{\frac{x}{x+1}} \frac{\epsilon_o}{\Gamma} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{x}{x+1}} \frac{\epsilon_o}{\Gamma} \right) \right. \\ \left. + g_s(0) \ln \frac{g_s(0)}{g_t(0)} \right] \end{aligned}$$

where

$$x = \frac{\pi \Gamma g_s(0)}{N}$$

So, in the limit $\epsilon_o \gg \Gamma$, K_{ff} is given by :

$$K_{ff} = \tilde{K}_{ff} + \frac{g_f^2(0)}{g_t(0)} \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} \quad (A5)$$

where $\tilde{K}_{ff}$ does not depend on T_c and is given by :

$$\tilde{K}_{ff} \approx \frac{7N}{2\epsilon_o} \quad (A6)$$

At temperature T lower than T_c , we can expand, as usual $\frac{1 - 2f(E)}{2E}$ in powers of $(\frac{\Delta}{T})^2$:

$$\frac{1 - 2f(E)}{2E} \approx \frac{1 - 2f(\epsilon)}{2\epsilon} - T \sum_n \left[\frac{\Delta^2(\epsilon)}{(\omega_n^2 + \epsilon^2)^2} - \frac{\Delta^4(\epsilon)}{(\omega_n^2 + \epsilon^2)^3} + \dots \right] \quad (A7)$$

where $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ (n integer ≥ 0)

But, since $\Gamma \gg T$, it is possible to approximate :

$$T \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g_f^2(\epsilon)}{g_t^2(\epsilon)} \frac{\Delta^2(\epsilon) d\epsilon}{(\omega_n^2 + \epsilon^2)^2} \approx T \frac{g_f^2(0)}{g_t^2(0)} \Delta^2(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\epsilon}{(\omega_n^2 + \epsilon^2)^2} \quad (A8)$$

The same approximation can be done for all the higher terms.

Then, since we have :

$$\int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon = \ln \frac{1.14 \omega_D}{T_c} - T \sum_n \Delta^2(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\epsilon}{(\omega_n^2 + \epsilon^2)^2} + \dots \quad (A9)$$

we can write :

$$K_{ff}(T) = \tilde{K}_{ff} + \frac{g_f^2(0)}{g_t^2(0)} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1 - 2f(E)}{2E} d\epsilon \quad (A10)$$

It is possible to demonstrate that this relation is valid also at zero temperature, by neglecting small terms in $g_f^4(0)$. Then, we can assume that it is valid at all temperatures.

In order to compute the isotope effect, we need also the ω_D dependence of K_{ff} . One finds simply :

$$\delta \tilde{K}_{ff} = - \frac{g_f^2(0)}{g_t^2(0)} \frac{\delta \omega_D}{\omega_D} \quad (A11)$$

* *
*

R E F E R E N C E S

- (1) W.E.GARDNER and T.F.SMITH, Phys.Rev., 138, A484 (1965)
T.F.SMITH and W.E.GARDNER, Phys.Rev., 146, 291 (1966)
- (2) D.K.FINNEMORE, D.L.JOHNSON, J.E.OSTENSON, F.H.SPEDDING and
B.J.BEAUDRY, Phys.Rev., 137, A550 (1965)
- (3) T.MAMIYA, T.FUKUROI and S.TANUMA, J.Phys.Soc.Japan, 20, 1559
(1965)
- (4) J.D.LESLIE, R.L.CAPPELLETTI, D.M.GINSBERG, D.K.FINNEMORE,
F.H.SPEDDING and B.J.BEAUDRY, Phys.Rev., 134, A309 (1964)
- (5) T.SATO and T.OHTSUKA, J.Phys.Soc.Japan, 23, 9 (1967)
- (6) D.K.FINNEMORE and D.L.JOHNSON, Ann.Acad.Sci.Fennicae, AVI,
210 (1966)
- (7) J.J.HAUSER, Phys.Rev.Lett., 17, 921 (1966)
- (8) A.S.EDELSTEIN and A.M.TOXEN, Phys.Rev.Lett., 17, 196 (1966)
- (9) O.V.LOUNASMAA and L.J.SUNDSTRÖM, Phys.Rev., 158, 591 (1967)
A.BERMAN, M.W.ZEMANSKY and H.A.BORSE, Phys.Rev., 109, 70 (1958)
- (10) K.ANDRES, Phys.Rev., 168, 708 (1968)
- (11) D.WOHLLEBEN, Thesis, La Jolla (1968)
- (12) B.T.MATTHIAS, W.H.ZACHARIASEN, G.W.WEBB and J.J.ENGELHARDT
Phys.Rev.Lett., 18, 781 (1967)
- (13) D.R.STEPHENS, J.P.C.S., 25, 423 (1964)
- (14) K.A.GSCHNEIDNER, Jr., Rare-earth Alloys, Van Nostrand Company
(1961)
- (15) A.JAYARAMAN, Phys.Rev., 137, 179 (1965)
K.A.GSCHNEIDNER Jr., R.O.ELLIOTT and R.R.Mc DONALD, J.P.C.S.,
23, 555 (1962)

- (16) B.COQBLIN, Thesis, Orsay (1967)
B.COQBLIN and A.BLANDIN, Adv.in Phys., 17, 281 (1968)
- (17) N.E.PHILLIPS, J.C.HO and T.F.SMITH, Phys.Letters, 27A, 49
(1968)
- (18) J.WITTIG, Phys.Rev.Lett., 21, 1250 (1968)
- (19) O.V.LOUNASMAA, Phys.Rev., 133, A502 (1964)
- (20) K.A.GSCHNEIDNER, Rare-earth Research III, L.Eyring Ed.,
Gordon and Breach (1965)
- (21) A.S.EDELSTEIN, Phys.Rev.Lett., 20, 1348 (1968)
- (22) B.COQBLIN, Proc. 7th Rare-earth Research Conference,
(Coronado, October 1968)
- (23) E.FRANCESCHI and G.L.OLCESE, Phys.Rev.Lett., 22, 1299 (1969)
- (24) T.F.SMITH, Phys.Rev.Lett., 17, 386 (1966)
- (25) M.B.MAPLE and T.F.SMITH, Solid State Comm., 7, 515 (1969)
- (26) B.COQBLIN and C.F.RATTO, Phys.Rev.Lett., 21, 1065 (1968)
- (27) P.W.ANDERSON, Phys.Rev., 124, 41 (1961)
- (28) H.SUHL, B.T.MATTHIAS and L.R.WALKER, Phys.Rev.Lett., 3, 552
(1959)
- (29) B.T.MATTHIAS, Proc. 7th Rare-earth Research Conference
(Coronado, October 1968)
- (30) D.C.HAMILTON and M.A.JENSEN, Phys.Rev.Lett., 11, 205 (1963)
- (31) B.T.MATTHIAS, Summer School on Superconductivity, Mc Gill
University, Montreal (June 1968)
- (32) P.W.ANDERSON, J.P.C.S., 11, 26 (1959)
- (33) E.GALLEANI d'AGLIANO and C.F.RATTO, IL Nuovo Cimento,
60B, 121 (1969)
- (34) C.F.RATTO and A.BLANDIN, Phys.Rev., 156, 513 (1967)

- (35) B.COQBLIN and J.R.SCHRIEFFER, To be published in Phys.Rev.
- (36) P.G. DE GENNES, J.Phys.Radium, 23, 510 (1962)
- (37) J.R.SCHRIEFFER and P.A.WOLFF, Phys.Rev., 149, 491 (1966)
- (38) S.SKALSKI, O.BETBEDER-MATIBET and P.R.WEISS, Phys.Rev., 136, A1500 (1964)
- (39) J.WITTIG and B.T.MATTHIAS, Phys.Rev.Lett., 22, 634 (1969)
- (40) J.C.HO, N.E.PHILLIPS and T.F.SMITH, Phys.Rev., 17, 694 (1966)
- (41) W.E.GARDNER and T.F.SMITH, Phys.Rev., 154, 309 (1967)
T.F.SMITH and W.E.GARDNER, Phys.Rev., 140, A1620 (1965)
- (42) R.D.FOWLER, J.D.G.LINDSAY, R.W.WHITE, H.H.HILL and B.T.MATTHIAS
Phys.Rev.Lett., 19, 892 (1967).

* *
*

C O N C L U S I O N

Dans ce travail on a présenté une technique de calcul de la température critique d'un système qui contient des états de diffusion résonante : ces résonances sont liées à des états localisés de caractère d (impuretés de métaux de transition) ou f (impuretés ou métaux purs de la série des terres rares).

On montre, de manière très générale, que la présence de la résonance modifie les propagateurs à un électron (effet à un corps) et donc les états qui se couplent dans l'état condensé ; en outre, à cause de sa structure interne (répulsion Coulombienne entre les différents électrons localisés) l'état localisé modifie l'interaction "effective" entre les états à un électron (effet à deux corps). On montre aussi que ces deux effets sont reliés aux propriétés de l'état normal, en particulier à la self énergie Σ du propagateur des électrons localisés (effet à un corps) et à la fonction de vertex réductible γ (effet à deux corps) (Chap.I).

Ces deux quantités sont reliées entre elles par des relations qui ont un sens physique bien précis et qui doivent donc être sauvegardées dans n'importe quelle approximation (Chap. III).

Dans cette thèse nous nous sommes limités à considérer le cas des impuretés fortement non magnétiques en utilisant l'approximation de Hartree-Fock ou des approximations qui ne permettent que de tenir compte de faibles modifications au résultat de HF.

Les formules ainsi trouvées sont comparées avec les résultats expérimentaux relatifs aux alliages contenant des impuretés de métaux de transition (Chap.V) et aux terres rares pures (Chap. VI). Un bon accord est trouvé, sauf dans le cas d'impuretés qui donnent origine à des fluctuations de spin importantes.

Il reste à traiter le cas des impuretés à fortes fluctuations de spin (cas intermédiaire entre les impuretés normales, non magnétiques, et les impuretés à moment magnétique bien défini qui donnent lieu à l'effet Kondo). Ceci est un problème difficile qui a été abordé par de nombreux théoriciens ; c'est essentiellement un problème de magnétisme dans l'état normal. Si l'on connaissait les propriétés de cet état normal, l'interprétation des propriétés supraconductrices de ces alliages serait alors possible et simple (à partir des résultats du chapitre III).

o o
o

A P P E N D I C E I

Les formules du deuxième et quatrième chapitre ont été évaluées dans le cas $\Gamma \gg \omega_D$ ou $\epsilon \gg \omega_D$.

Si, au contraire, $\Gamma \ll \omega_D$ et $\epsilon \lesssim \omega_D$, la coupure dans les sommes sur ω est donnée par la forme de l'état résonant plus que par la présence du terme $\text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|}$.

La quantité (II.13) :

$$A \equiv 2T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|} S(\omega; d) \text{Arctg} \frac{\omega_D}{|\omega|}$$

peut alors être remplacée par la quantité approchée :

$$A \approx \pi T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|} S(\omega; d) = \pi T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega| \{ (|\omega| + \Gamma)^2 + \epsilon^2 \}}$$

Cette somme peut être évaluée en introduisant la fonction digamma $\psi(x)$. On a alors :

$$2 \sum_{n>0} \frac{1}{(2n+1) \{ (2n+1+x)^2 + y^2 \}} = - \frac{1}{y} \text{Im} \left[\frac{1}{z} \{ \psi(\frac{z+1}{2}) - \psi(\frac{1}{2}) \} \right]$$

où $z = x+iy$ et, dans notre cas, $x = \Gamma/\pi T_c$ et $y = \epsilon/\pi T_c$.

Dans tous les cas physiques $\Gamma \gg T_c$ ($x \gg 1$) et on peut donc utiliser la forme asymptotique de ψ et obtenir :

$$A \approx \frac{\pi g_d(0)}{\Gamma} \left\{ \ln \frac{1.14 \sqrt{\epsilon^2 + \Gamma^2}}{T_c} - \frac{\Gamma}{\epsilon} \text{Arctg} \frac{\epsilon}{\Gamma} \right\} \equiv \alpha \frac{\pi g_d(0)}{\Gamma}$$

L'équation pour la température critique (II.16) devient alors :

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} = -c \alpha \frac{m_o}{m} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \{ 1 + \alpha g_d(0) U^* \}$$

où maintenant :

$$U^* = - \left\{ \frac{\Gamma}{\alpha_d(0)} \right\}^2 T_d^2 \sum_{\omega} \sum_{\omega'} \frac{1}{|\omega|} S(\omega; d) \gamma(\omega, \omega'; d, d) \frac{1}{|\omega'|} S(\omega', d)$$

Considérons maintenant la quantité (IV.30) :

$$C = \sum_n^D |(d|n)|^2 \frac{1 - 2f(\epsilon_n)}{2\epsilon_n}$$

dans la même limite. En négligeant aussi la coupure à ω_D on peut sommer sur tous les états n et trouver :

$$C \approx T_c \sum_n |(n|d)|^2 \sum_{\omega} \frac{1}{\omega^2 + \epsilon_n^2}$$

grâce à la relation :

$$\frac{1 - 2f(\epsilon)}{2\epsilon} = T_c \sum_{\omega} \frac{1}{\omega^2 + \epsilon^2}$$

Puisque :

$$\frac{1}{\omega^2 + \epsilon_n^2} = G(\omega; n) G^+(\omega; n) = (n|G(\omega)|n)(n|G^+(\omega)|n)$$

(voir paragraphe IV.1, pour les notations), on a finalement :

$$C \approx T_c \sum_{\omega} (d|G(\omega)G^+(\omega)|d) = T_c \sum_{\omega} \left\{ \sum_k S(\omega; d, k) + \sum_j S(\omega; d, j) \right\}$$

où, comme dans le paragraphe IV.1,

$$S(\omega; d, k) = (d|G(\omega)|k)(k|G^+(\omega)|d)$$

$$S(\omega; d, j) = (d|G(\omega)|j)(j|G^+(\omega)|d)$$

La méthode pour évaluer ces quantités en moyennant sur les positions des impuretés est identique à celle utilisée dans le deuxième chapitre.

Nous bornons ici à rappeler que l'on a :

$$\langle \sum_k S(\omega; d, k) \rangle \approx \frac{\Gamma}{|\omega|} S(\omega; d) + O(c)$$

$$\langle \sum_j S(\omega; d, j) \rangle \approx S(\omega; d) + O(c)$$

La première quantité a été déjà évaluée dans cet Appendice. Pour la deuxième, on a :

$$2 \sum_{n>0} \frac{1}{(2n+1+x)^2 + y^2} = \frac{1}{y} \operatorname{Im} \psi\left(\frac{z+1}{2}\right)$$

mais dans le cas $x \gg 1$ considéré :

$$\operatorname{Im} \psi\left(\frac{z+1}{2}\right) \sim \operatorname{Arctg} \frac{y}{x} = \operatorname{Arctg} \frac{\varepsilon}{\Gamma}$$

En rassemblant ces résultats, on a finalement :

$$C \approx g_d(0) \left\{ \ln \frac{1.14 \sqrt{\varepsilon^2 + \Gamma^2}}{T_c} + \frac{\varepsilon}{\Gamma} \operatorname{Arctg} \frac{\varepsilon}{\Gamma} \right\} \equiv \beta g_d(0)$$

L'équation pour la température critique a encore une forme analogue à la (II.16) mais maintenant :

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} = -c \beta \frac{m_o}{m} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \{1 + \beta g_d(0) U\}$$

A P P E N D I C E II

L'Hamiltonien d'Anderson pour un niveau dégénéré est (Anderson, 1961 ; B.Caroli et al., 1968)

$$H = H_0 + H_2$$

$$H_0 = H_{00} + \sum_{k\alpha\sigma} (V_{\alpha k} a_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{c.h.})$$

$$H_{00} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_d \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma}$$

$$H_2 = U \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha\uparrow} n_{\beta\downarrow} + \frac{1}{2}(U-J) \sum_{\alpha \neq \beta \sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\beta\sigma}$$

$$- J \sum_{\alpha \neq \beta} a_{\alpha\uparrow}^+ a_{\alpha\downarrow} a_{\beta\downarrow}^+ a_{\beta\uparrow} + \sum_{kk'} \lambda_{kk'} a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ a_{-k'\downarrow} a_{k'\uparrow}$$

où J est l'intégrale d'échange et $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 2\ell+1$, ℓ étant le moment cinétique orbital (c'est-à-dire $\ell = 2$ pour les impuretés de transition).

Nous ne donnerons pas tous les détails du calcul (semblable à celui du cas non dégénéré) mais seulement quelques remarques et résultats.

a) Dans le cas non magnétique, que nous considérons, chaque niveau est déplacé à l'énergie :

$$\epsilon = \epsilon_d + \langle n \rangle \{ (2\ell + 1)U + 2\ell(U - J) \}$$

b) En linéarisant l'Hamiltonien on a, à part les termes donnés par l'approximation d'Hartree-Fock et qui contribuent à la valeur de ϵ , les termes :

$$U \sum_{\alpha\beta} \langle a_{\alpha\uparrow}^+ a_{\beta\downarrow}^+ \rangle a_{\beta\downarrow} a_{\alpha\uparrow} + J \sum_{\alpha \neq \beta} \langle a_{\alpha\uparrow}^+ a_{\beta\downarrow}^+ \rangle a_{\alpha\downarrow} a_{\beta\uparrow} + \text{c.h.}$$

Il n'y a pas de contribution des termes en $(U - J)$ à cause de la présence des seuls opérateurs à spins parallèles.

c) Les éléments de matrice $V_{k\alpha}$ sont différents pour α différents et différentes directions de k : on peut toujours choisir les fonctions d'ondes localisées de façon que $V_{k\alpha}$ dépende de la direction de k selon l'expression :

$$V_{k\alpha} \sim V(4\pi)^{1/2} Y_{\ell}^{\alpha}(\theta, \phi)$$

où Y est une harmonique sphérique ; θ et ϕ donnent la direction de k . A cause de cette forme on a :

$$\sum_k V_{\alpha k} V_{k\beta} = \delta_{\alpha\beta} |V|^2 \sum_k$$

$$\sum_k \sum_{\alpha\beta} V_{k\alpha} V_{\alpha k'} V_{k'\beta} V_{\beta k} = (2\ell + 1) |V|^4 \sum_k$$

où les moyennes sont faites par rapport aux directions des vecteurs d'onde.

d) Les résultats du cas dégénéré sont maintenant facilement généralisables : en particulier la demi-largeur Γ est :

$$\Gamma = \pi g_s(0) |V|^2$$

On a de plus :

$$\sum_k V_{\alpha k} G^{00}(\omega; k) V_{k\beta} = \delta_{\alpha\beta} i\Gamma \frac{\omega}{|\omega|}$$

$$\tilde{G}(\omega; \alpha, \beta) = \delta_{\alpha\beta} \tilde{G}(\omega; d)$$

$$\sum_k \tilde{G}(\omega; k, \alpha) \tilde{G}(\omega; -k, -\beta) = \delta_{\alpha\beta} \sum_k S(\omega; k, \beta)$$

Plus en détail, on a :

$$\tilde{G}(\omega; k) = (i\omega\eta - \epsilon_k)$$

$$\tilde{G}(\omega; d) = (i\omega\chi - \epsilon)$$

avec :

$$\eta = 1 + c(2\ell+1) \frac{\Gamma\chi}{\pi g_s(0)} S(\omega; d)$$

et :

$$\chi = 1 + \Gamma/|\omega|$$

Remarquons aussi qu'à cause de la forme des $V_{k\alpha}$ les "gaps" $\langle a_{\alpha\uparrow}^+ a_{\beta\downarrow}^+ \rangle$ pour $\alpha \neq \beta$ disparaissent, par exemple, dans les équations des "gaps" obtenues avec la méthode de Gor(Kov (voir Chap.IV)).

e) Les quantités les plus importantes du chapitre II deviennent donc :

$$g_d(0) = \frac{\Gamma/\pi}{\epsilon^2 + \Gamma^2}$$

$$\frac{m^*}{m} = \frac{m}{m_0} + c \frac{(2\ell+1)\Gamma}{\pi g_s(0)} S(\omega; d)$$

et finalement, à la place de (II.16) :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} &= -c \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} \frac{m_0}{m} \frac{(2\ell+1)g_d(0)}{g_s(0)} \\ &\times \{1 + \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} g_d(0) U^*\} \end{aligned}$$

Les équations (II.17), (II.18) et (II.19) ne sont pas modifiées.

A P P E N D I C E III

Dans toute cette thèse, on a fait l'hypothèse que les électrons localisés ne sont pas couplés aux phonons.

Tout de même quand Γ est de l'ordre de grandeur de la largeur de la bande de conduction on peut penser qu'un phonon ne puisse pas trop distinguer entre un électron s et un électron d. D'ailleurs nous savons que dans les métaux de transition les phonons sont couplés aux électrons d : les deux situations sont peut-être comparables parce que la largeur de la bande d est due plus au mélange s-d qu'au recouvrement entre différents orbitaux d.

Nous présentons ici un bref calcul avec la méthode de BCS (paragraphe IV.3) dans l'hypothèse où le couplage entre électrons et phonons est indépendant de la nature de l'électron.

L'Hamiltonien réduit est encore donné par la (IV.21) mais maintenant :

$$\lambda_{nn'} = \begin{cases} \lambda + U \sum_i |(n|i)|^2 |(n'|i)|^2 & \text{pour } |\epsilon_n|, |\epsilon_{n'}| < \Omega_D \\ U \sum_i |(n|i)|^2 |(n'|i)|^2 & \text{dans les autres cas.} \end{cases}$$

Pour pouvoir résoudre l'équation (IV.24) il faut maintenant poser :

$$\Delta_n = \begin{cases} \Delta^{(s)} + \sum_i \Delta_i^{(c)} |(i|n)|^2 & \text{pour } |\epsilon_n| < \omega_D, \\ \sum_i \Delta_i^{(c)} |(i|n)|^2 & \text{pour } |\epsilon_n| > \omega_D \end{cases}$$

obtenant :

$$\begin{aligned} \Delta^{(s)} &= \lambda \sum_n^D \frac{\Delta_n}{2E_n} \{1 - 2f(E_n)\}, \\ \Delta_i^{(c)} &= -U \sum_n |(i|n)|^2 \frac{\Delta_n}{2E_n} \{1 - 2f(E_n)\}. \end{aligned}$$

On obtient finalement encore le système (IV.28), mais maintenant :

$$K_n(s,s) = \frac{1 - 2f(E_n)}{2E_n}$$

$$K_n(i,s) = |(i|n)|^2 \frac{1 - 3f(E_n)}{2E_n}$$

$$K_n(i,j) = |(i|n)|^2 |(j|n)|^2 \frac{1 - 2f(E_n)}{2E_n}$$

Pour calculer la température critique il suffit de remarquer que maintenant :

$$\sum_n \frac{1 - 2f(\epsilon_n)}{2\epsilon_n} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} g_{\text{tot}}(\epsilon) \frac{1 - 2f(\epsilon)}{2\epsilon} d\epsilon ,$$

où :

$$g_{\text{tot}}(\epsilon) = g_s(\epsilon) + c g_d(\epsilon)$$

On a donc :

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} \approx \ln \frac{T_c}{T_{co}} = + c \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} \frac{g_d(0)}{g_s(0)} \{1 - \ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} g_d(0) U\}$$

ou :

$$\ln \frac{1.14\omega_D}{T_c} = \frac{1}{g_{\text{tot}}(0)\lambda_{\text{eff}}}$$

où λ_{eff} est encore celui du paragraphe IV.3.

Le seul résultat est donc un changement de signe du terme à un corps ou un remplacement de

$$g_s(0) \frac{m_0}{m^*} \approx g_s(0) - c g_d(0) \text{ par } g_{\text{tot}}(0) = g_s(0) + c g_d(0)$$

Dans la figure 35 on a reporté :

$$- \frac{1}{c} \frac{g_s(0)}{g_d(0)} \frac{\Delta T_c}{T_{co}}$$

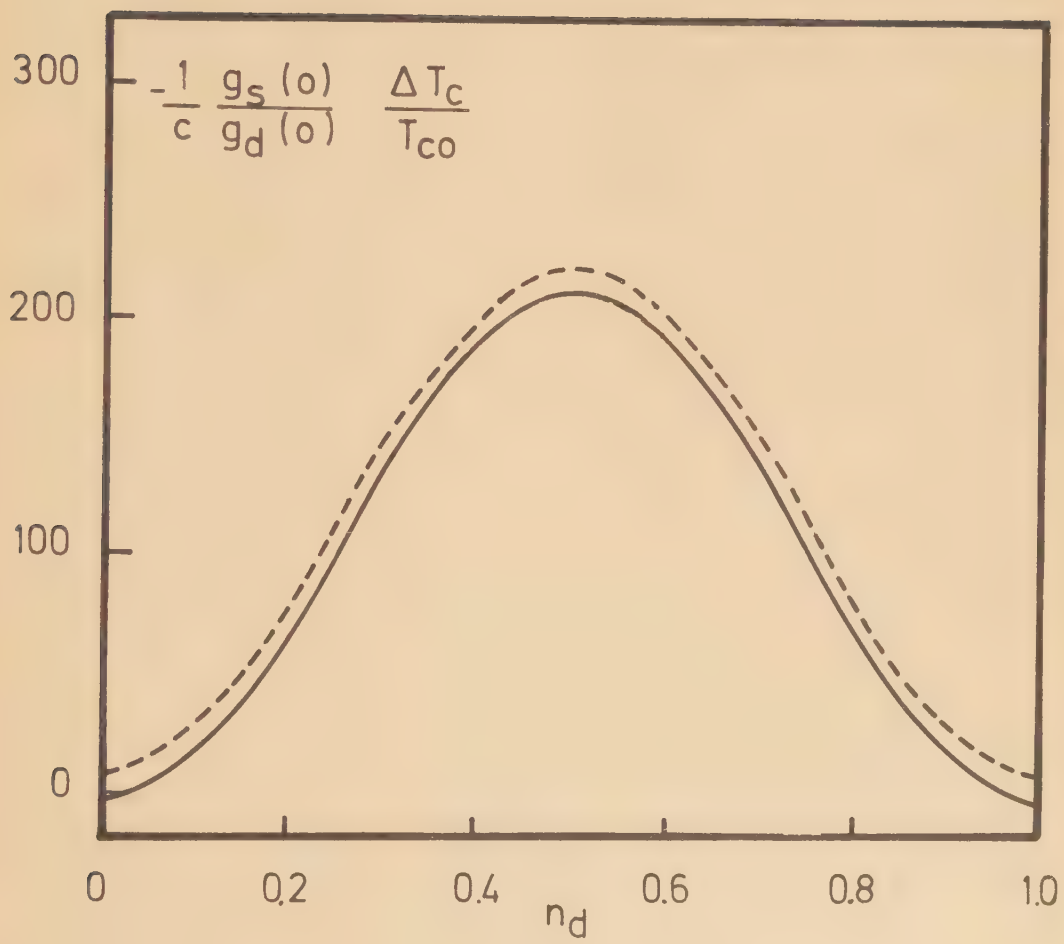


Fig : 35

pour $U = 10$ eV, $\Gamma \approx 0,5$, $\omega_D = 400^\circ\text{K}$ et $T_{co} = 1,2^\circ\text{K}$
(cas de l'Al) dans les deux cas : sans couplage (ligne continue)
et avec couplage (ligne discontinue) des phonons avec les élec-
trons d.

o o
o

- A.A.ABRIKOSOV et L.P.GOR'KOV, 1960, J.Exptl.Theoret.Phys. (U.S.S.R.) 39, 1781 (Traduction : 1961, JETP 12, 1243)
- A.A.ABRIKOSOV, L.P.GOR'KOV et J.E.DZYALOSHINSKI, 1963, Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Prentice-Hall, Inc.)
- P.W.ANDERSON, 1959, J.Phys.Chem.Solids, 11, 26 ; 1961, Phys.Rev., 124, 41
- R.AOKI, et T.OHTSUKA, 1965, Phys.Letters, 19, 456 ; 1967, J.Phys. Soc.Japan, 23, 955 ; 1969, ibid, 26, 651
- J.APPELBAUM, V.CELLI et M.J.ZUCKERMANN, 1967, Phys.Letters, 25A, 24
- J.BARDEEN, L.N.COOPER et J.R.SCHRIEFFER, 1957, Phys.Rev., 108, 1175
- S.BAYM, 1962, Phys.Rev., 127, 1391
- G.BAYM et L.P.KADANOFF, 1961, Phys.Rev., 124, 287
- N.F.BERK, 1966, Ph.D.Thesis, Univ. of Penn.
- N.F.BERK et J.R.SCHRIEFFER, 1966, Phys.Rev.Letters, 17, 433
Voir aussi SCHRIEFFER et BERK, 1967, Phys.Letters, 24A, 604
- A.BLANDIN et J.FRIEDEL, 1958, J.Phys.Radium, 19, 573
- G.BOATO, M.BUGO et C.RIZZUTO, 1966, Nuovo Cimento, 45B, 226
- G.BOATO, G.GALLINARO et C.RIZZUTO, 1963, Phys.Letters, 5, 20
1964, Rev.Mod.Phys., 36, 162 ; 1966, Phys.Rev., 148, 353
- G.BOATO, C.RIZZUTO et VIG, 1966, LT10 (Moscou) Sect.S
- N.N.BOGOLUBOV, 1958, J.Exptl.Theoret.Phys. (U.S.S.R.) 34, 58
(Traduction : 1958, JETP, 34, 41)
- A.D.CAPLIN, 1967, Phys.Letters, 26A, 46
- A.D.CAPLIN et C.RIZZUTO, 1968, Phys.Rev.Letters, 21, 746
- B.CAROLI, C.CAROLI et D.R.FREDKIN, 1969, Phys.Rev.,
- C.CAROLI, P.G.DE GENNES et J.MATRICON, 1962, J.Phys.Radium, 13, 707 (1962)
- B.COQBLIN et C.F.RATTO, 1968, Phys.Rev.Letters, 21, 1065

- B.COQBLIN et G.TOULOUSE, 1968, J.Phys.Chem.Solids, 29, 463
- P.G.DE GENNES, 1962, J.Phys.Radium, 23, 510 ; 1966, Superconductivity of metals and alloys (W.A.Benjamin Inc.)
- S.ENGELSBERG, W.F.BRINKMAN et S.DONIACH, 1968, Phys.Rev.Letters, 20, 1040
- J.FRIEDEL, 1956, Can.J.Phys., 34, 1190 ; 1958, Nuovo Cimento, 52, 287 ; 1962, J.Phys.Radium, 23, 501
- L.P.GOR'KOV, 1958, J.Exptl.Theoret.Phys. (U.S.S.R.) 34, 735
(Traduction : 1958, JETP, 7, 505
- D.R.HAMANN, 1969 a, Phys.Rev.Letters, 23, 95 ; 1969 b, à paraître dans Phys.Rev.
- A.J.HEEGER, 1969,
- A.B.KAISER, 1969, à paraître
- K.KAWAMURA et Y.KURODA, 1969, J.Phys.Soc.Japan, 25, 383
- M.KIWI et M.J.SUCKERMANN, 1967, Phys.Rev., 164, 548
- J.KONDO, 1964, Progr.Theoret.Phys., 32, 37
- H.LAUNOIS, 1969, Thèse d'Etat, Orsay
- P.LEDERER et D.L.MILLS, 1967, Solid State Commun., 5, 131 ; 1968 a, Phys.Rev., 165, 837 ; 1968 b, Phys.Rev.Letters, 20, 1036
- M.LEVINE, T.V.RAMAKRISHNAN et R.A.WEINER, 1968, Phys.Rev.Letters, 20, 1370
- M.LEVINE et H.SUHL, 1968, Phys.Rev., 171, 567
- R.D.MATTUCK et B.JOHANSSON, 1968, Adv.in Phys., 17, 509
- D.MARKOWITZ et L.P.KADANOFF, 1963, Phys.Rev., 131, 563
- W.L.McMILLAN, 1968, Phys.Rev., 167, 331
- Y.NAGAOKA, 1965, Phys.Rev., 138, 1112
- T.NAGASHIMA et T.SODA, 1966 a, Progr.Theor.Phys., 36, 887 ;
1966 b, ibid, 36, 1299

- NAMBU, 1960, Phys.Rev., 117, 648
- P.NOZIERES, 1963, Le problème à N corps (Dunod)
- C.F.RATTO et A.BLANDIN, 1967, Phys.Rev., 156, 513
- C.F.RATTO, B.COQBLIN et E.GALLEANI D'AGLIANO, 1969, Solid State Comm., 70, 1387
- N.RIVIER, M.SUNJIC et M.J.ZUCKERMANN, 1969, Phys.Letters, 28A, 492
- J.F.SADOC, 1969, Thèse 3^e Cycle Orsay, et à paraître
- J.R.SCHRIEFFER, 1964, Theory of Superconductivity (W.A.Benjamin Inc.) ; 1967, J.Appl.Phys., 38, 1143
- J.R.SCHRIEFFER et D.C.MATTIS, 1965, Phys.Rev., 140, A 1412
- H.SUHL, 1967, Phys.Rev.Letters, 19, 442
- K.TAKANAKA, et T.NAGASHIMA, 1967, Prog.Theor.Phys.Japan, 38, 291
- G.TOULOUSE et B.COQBLIN, 1969, Solid State Comm., 7, 853
- M.J.ZUCKERMANN, 1965, Phys.Rev., 140, A 889
- M.J.ZUCKERMANN et A.D.SINGH, 1967, Canad.J.Phys., 45, 37
- S.Q.WANG, W.E.EVENSON et J.R.SCHRIEFFER, 1969, Phys.Rev.Letters, 23, 92

